



Caractérisation et propriétés des "matériaux culturels"... vers une nouvelle discipline en Science des Matériaux

Luc Robbiola

► To cite this version:

Luc Robbiola. Caractérisation et propriétés des "matériaux culturels"... vers une nouvelle discipline en Science des Matériaux. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1999. tel-00493988

HAL Id: tel-00493988

<https://theses.hal.science/tel-00493988>

Submitted on 21 Jun 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

**Dossier en vue de présenter l'habilitation
à diriger des recherches**

Luc ROBBIOLA

1999

Laboratoire de Métallurgie Structurale

ENSCP- université Pierre et Marie Curie

11, rue Pierre et Marie Curie

F - 75231 Paris Cedex 05

HDR – UFR Chimie, spécialité Métallurgie (UMPC)

**Caractérisation et propriétés des «matériaux culturels» ... vers
une nouvelle discipline en Science des Matériaux**

Date de soutenance : 5 juillet 1999

Lieu : Amphithéâtre Jean Perrin, Institut de Chimie Physique, Paris 5^{ème}

Jury

Président

- Professeur Michel GUIMONT

Laboratoire de Métallurgie Structurale (Université Paris Sud 11 – Orsay)

Rapporteurs

- Docteur William Thomas CHASE

Freer Gallery of Art – Directeur du Laboratoire (Smithsonian Institution - Washington DC, USA)

- Docteur Michel KEDDAM

Laboratoire de physique des liquides et électrochimie – Directeur (UPR 15 CNRS, UPMC Paris)

- Docteur François SCHWEIZER

Musée d'Art et d'Histoire de Genève – Directeur (Suisse)

Examineur

- Professeur Richard PORTIER

Laboratoire de Métallurgie Structurale – Directeur (ENSCParis - UPR 2801 CNRS)

A Tay, Xav et à tous les autres ... petit clin d'oeil !

Tout au long de ce parcours vers la connaissance, poussé par une curiosité étrange que j'espère garder jusqu'à la fin, j'ai côtoyé de nombreuses personnes. Parmi celles-ci, je voudrais remercier plus particulièrement :

Monsieur le Professeur Richard PORTIER, qui m'a recueilli dans son laboratoire après des moments difficiles. Non seulement, j'ai pu trouver un peu de calme pour y effectuer ma recherche mais aussi un soutien étonnant et rare. Qu'il en soit ici remercié, car si cette recherche - et cette nouvelle discipline - peut un peu plus sortir de l'ornière ou de l'abîme, c'est grâce à lui !

Monsieur le Professeur Christian FIAUD, qui m'a permis de maintenir ce sujet et m'a offert un lieu d'accueil inestimable dans cette «aridité officielle française» que nous connaissons tous... Il m'a fait confiance pour assurer l'encadrement de jeunes chercheurs; c'est en grande partie à lui que je dois cette approche de mon métier... J'espère y avoir répondu.

Et puis parmi tous les gens qui par leur soutien, leur ardeur ou simplement leur gentillesse m'ont accompagné tout au long de mon travail. Merci à :

Fatiha ABDENNEBI, d'un silence impressionnant, toujours là pour sa gentillesse exquise et si simple, Jean-Michel BLENGINO, sans qui je n'en serai pas là, toujours présent, un vrai ami d'une remarquable plume (au fait merci pour l'intro de ma thèse...), Gérard HURIOT, impossible à décrire mais c'est lui, toujours lui, tiens ... encore lui, homme inoubliable..., Loïc(-Pierre) HURTEL, le meilleur breton non complètement taciturne que je connaisse, il fut mon Maître et est maintenant mon ami ... qui m'a fait sentir bien avant que je puisse le voir cette drôle de matière qu'est le métal, Michel KERGOUSTAN, l'homme de la mécanique, sans qui rien ne pourrait se faire... artisan d'une qualité exceptionnelle, Jean-Pierre LABBE, le chimiste par excellence, un Maître qui n'a pas besoin de médailles, un réservoir ouvert de gentillesse et de disponibilité, une figure pour moi toujours présente et, avec cela, toujours de grands conseils dans les moments difficiles...merci !, Michel MASSE, l'homme droit et pur, aussi forte gueule que son coeur est grand ... c'est pas peu dire !, Maï TRAN, sourire d'une chercheuse redoutable et remarquable,

Parmi mes compères restaurateurs, pardon : conservateur-restaurateurs, Florence BERTIN, Caroline RELIER et Régis BERTHOLON, bien différents mais tous riches de leurs idées et de leur vie, compères de la première heure et, aussi, toujours présent....

Aux «stagiaires» qui m'ont subi, j'espère que ma foi a pu compenser les erreurs d'encadrement qu'ils ont eu à souffrir... et puis merci à tous les autres que je ne peux citer ici, la liste serait trop longue.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I. Caractérisation et propriétés des «matériaux culturels»	
... vers une nouvelle discipline en Science des Matériaux	3
I.1 Matériaux à dimension culturelle ... spécificités d'une réalité complexe	4
I.2 Méthodologie : principes généraux	8
II. Présentation de la recherche	10
II.1 Programmation générale	10
II.2 Présentation des travaux	14
II.2.1 Axe n°1 : bronzes anciens	14
II.2.2 Axe n°2 : alliages de synthèse	20
a) Elaboration métallurgique des alliages et caractérisation structurale	20
b) Etudes des propriétés (réactivité en milieu aqueux)	23
c) Caractérisation des couches de surface	26
II.3 Applications	27
II.3.1 Application pour l'archéométrie	27
a) Paramètre de maille : étalon interne de la composition des bronzes monophasés	27
b) Critère d'authentification	27
II.3.2 Comportement à la corrosion : diagnostic des états d'altération	28
a) Bronzes exposés à la corrosion atmosphérique	28
b) Dégradation des objets en plomb dans les musées	29
c) Alliages modernes et «anciens»	29
II.3.3 Caractérisation et propriétés des couches de surface	
- application en conservation-restauration	29
a) Epruvettes témoins reproductibles	29
b) Surface originelle et propriétés des oxydes semi-conducteurs	31

III. Projets et développements	33
III.1 Publications engagées ou prévues à court terme	33
III.2 Développements et projets à plus long terme	33
III.2.1 Axe n° 1 (bronzes anciens)	34
III.2.2 Axe n° 2° (matériaux de synthèse)	34
a) alliage monophasé	35
b) alliage biphasé (phases alpha+delta)	35
III.2.3 Applications	36
a) Applications pour l'archéométrie	36
b) Conservation-restauration : mise au point de procédés	36
 IV. Autres travaux	 37
IV.1 Comportement à la corrosion des alliages Mg-Al	37
IV.2 Collaboration dans le cadre du service des microscopies électroniques	41
 V. Liste des travaux et collaborations	 43
T Thèse	43
P Publications (périodiques à comité de lecture)	43
O Publications (congrès, symposiums...)	44
C Communications	46
D Distinctions Scientifiques	49
E Edition d'ouvrages scientifiques	49
F Formation à la recherche et encadrement	50
G Organisation de manifestations scientifiques	52
J Participation à des Jurys de Doctorat	53
R Contrats Scientifiques	53
Collaborations et engagement scientifique	54

ANNEXE I : Curriculum Vitae

ANNEXE II : Publications

INTRODUCTION

De formation universitaire en Chimie-Physique et en Conservation-restauration des biens culturels, je suis docteur de l'Université Paris VI (spécialité métallurgie) et possède une Maîtrise de Sciences et Techniques en Conservation-Restauration. Après avoir procédé à la mise en place d'une antenne Science/Art en Asie (à Hong Kong) en relation avec le Ministère des Affaires Etrangères et celui de la Culture, j'ai occupé une fonction de secrétaire général adjoint d'un programme franco-allemand pour la conservation des monuments historiques. Actuellement et depuis le 1er août 1990, j'occupe un poste d'Ingénieur de Recherche au CNRS.

J'ai été affecté initialement au groupe corrosion dirigé par le Pr. C. Fiaud de l'UA 216 du CNRS (Laboratoire d'électrochimie et Chimie Analytique, actuellement UMR 7575). Puis j'ai été ensuite rattaché en 1994 à l'équipe du Dr J. Devynck.

Je travaille, depuis 1996, au Laboratoire de Métallurgie Structurale dirigé par le Pr. R. Portier, dans un environnement cohérent avec mes préoccupations scientifiques. Outre mes travaux de recherche, j'assume le rôle de responsable du Service Commun des Microscopies Electroniques de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Il s'agit d'en assurer la bonne marche, c'est à dire la qualité scientifique, la gestion financière et administrative et le développement.

Depuis 1987, mon activité de recherche a pour thème principal « la connaissance des matériaux du patrimoine », une discipline peu développée en science des matériaux voire à l'état embryonnaire. Il s'agit de comprendre le comportement d'un matériau évoluant vers un état de plus grande stabilité thermodynamique, sachant que ce matériau est porteur d'informations historiques, artistiques ou technologiques. De la même façon qu'une carotte glaciaire permet de comprendre l'évolution climatique, la caractérisation physico-chimique d'un matériau «culturel» est à même de révéler son état de conservation mais aussi un grand nombre de données, historiques ou technologiques.

Les applications de la recherche sont en étroite relation avec la conservation de ces documents matériels et leur lecture. Par exemple il peut s'agir d'évaluer l'état d'altération du Penseur de Rodin exposé dans le jardin du Musée à Paris ou bien de comprendre les risques de dégradation de l'unique rouleau en cuivre de Qumrân complètement minéralisé, mis au jour dans une grotte près de la mer Morte après 2000 ans d'abandon.

Pour répondre à ces problèmes, le vestige (objet ou oeuvre d'art) doit être considéré objectivement : c'est à dire en tant que matériau soumis à un environnement complexe qui évolue au cours du temps. L'objectif de ma recherche est donc *de décrypter* cette relation complexe objet/environnement, en considérant l'objet en tant que matériau possédant de nombreuses caractéristiques physico-chimiques, appliqué ici au cas des matériaux métalliques.

A plus large échelle, il s'agit de développer en France une nouvelle discipline en Science des Matériaux : la caractérisation et l'étude des propriétés des matériaux «culturels».

La spécificité de mon thème de recherche mais également sa «nouveau» oblige de présenter le sujet dans sa globalité pour comprendre non seulement les travaux effectués, mais aussi les problématiques qui les intègrent et les engendrent. Ce mémoire vise donc non seulement à présenter mes travaux de recherche, mais également à les situer dans ce contexte nouveau. Aussi dans un premier temps, je me suis attaché à définir l'objet de la recherche : le matériau ancien, et à en préciser les spécificités par rapport aux matériaux modernes. J'ai été amené à proposer une méthodologie, propre à cette nouvelle discipline, sur laquelle s'appuie l'ensemble de ma démarche.

L'objet de la deuxième partie de ce dossier regroupe les principaux résultats obtenus sur les matériaux en alliage base cuivre et plus particulièrement les bronzes (alliages Cu-Sn).

La troisième partie présente les applications de mes travaux, les retombées pratiques et les projets.

Les travaux complémentaires effectués parallèlement au thème principal seront ensuite évoqués. Une attention plus particulière a été apportée aux travaux effectués sur les alliages Mg-Al qui ont fait l'objet des deux thèses de doctorat que j'ai encadrées.

La liste des travaux et des collaborations termineront ce mémoire.

- oOo -

I. Caractérisation et propriétés des «matériaux culturels» ... vers une nouvelle discipline en Science des Matériaux

Décrypter les matériaux du patrimoine culturel - i. e. faire témoigner les matériaux - et comprendre les processus physico-chimiques de leur altération et donc les causes de celle-ci, tel pourrait être une définition générale du thème des travaux dans ce domaine.

Travaux à finalités appliquées, la recherche s'inscrit ici dans un contexte interdisciplinaire, intégrant plus spécialement les sciences physico-chimiques et les sciences humaines. Ce peut être une expertise nécessitant seulement un prélèvement et une analyse spécifique (la caractérisation d'un alliage par fluorescence X par exemple). Il peut aussi s'agir d'un programme de longue durée mettant en oeuvre des moyens conséquents d'ingénierie et d'aménagement du territoire (la préservation d'un site minier reconverti en musée technologique, par exemple). Mais d'une manière générale et indépendamment des moyens à mettre en oeuvre et du patrimoine considéré, les actions envisageables se rapportent initialement à la caractérisation des matériaux (morphologie, aspect, composition, structure et microstructure, et propriétés), à l'étude de l'environnement et de ses variations et, bien sur, aux interactions matériau/environnement.

Cependant les objectifs suivis sont spécifiques au patrimoine culturel. Qu'ils s'agissent d'un monument, d'un objet d'art, d'une pellicule photographique, d'un éclat de silex, d'un fragment d'argile cuite, d'un prélèvement de terre d'un contexte archéologique ... un élément du patrimoine culturel est avant tout un témoin historique complexe. Il s'agit d'apporter des éléments de réponse tant pour sa conservation que pour sa lecture historique, technologique et artistique, auquel s'ajoute un autre aspect : sa diffusion et son accessibilité.

Mon approche, construite à partir d'une expérience personnelle s'étendant sur maintenant près de quinze ans, présente la particularité d'être celle d'un physico-chimiste, spécialisé en métallurgie, mais qui possède et utilise une expérience pratique en conservation et en archéologie. Mes travaux se rapportent spécifiquement aux matériaux métalliques.

Il est utile tout d'abord de préciser la signification du terme « matériau culturel » ou « matériau à dimension culturelle » et de présenter les principes généraux de la recherche de ce qui, en fait, correspond à une nouvelle discipline en science des matériaux. Ceci fait l'objet de ce chapitre.

I.1 Matériau à dimension culturelle ... spécificités d'une réalité complexe

«Objet d'art», «vestige archéologique», «matériau à dimension culturelle», «matériau du patrimoine», «matériau ancien»... toutes ces appellations traduisent **un matériau qui présente des caractéristiques bien particulières : celles d'être un témoin historique, social, technologique ou artistique, conséquence d'activités anthropiques et d'environnements successifs.**

Le schéma de la figure 1 ci-après résume les différentes étapes ou phases qui ont marqué le matériau. Il s'agit, ici, d'un objet métallique archéologique qui correspond au cas le plus général. Il peut être facilement adaptée à des cas plus «simples» pour lesquels certaines étapes sont absentes. Par exemple, pour des lingots romains (produits semi-finis), l'étape de transformation n'a pas eu lieu ... pour une statue de Rodin exposée en plein air, l'étape dite d'abandon ne serait pas à considérer ...

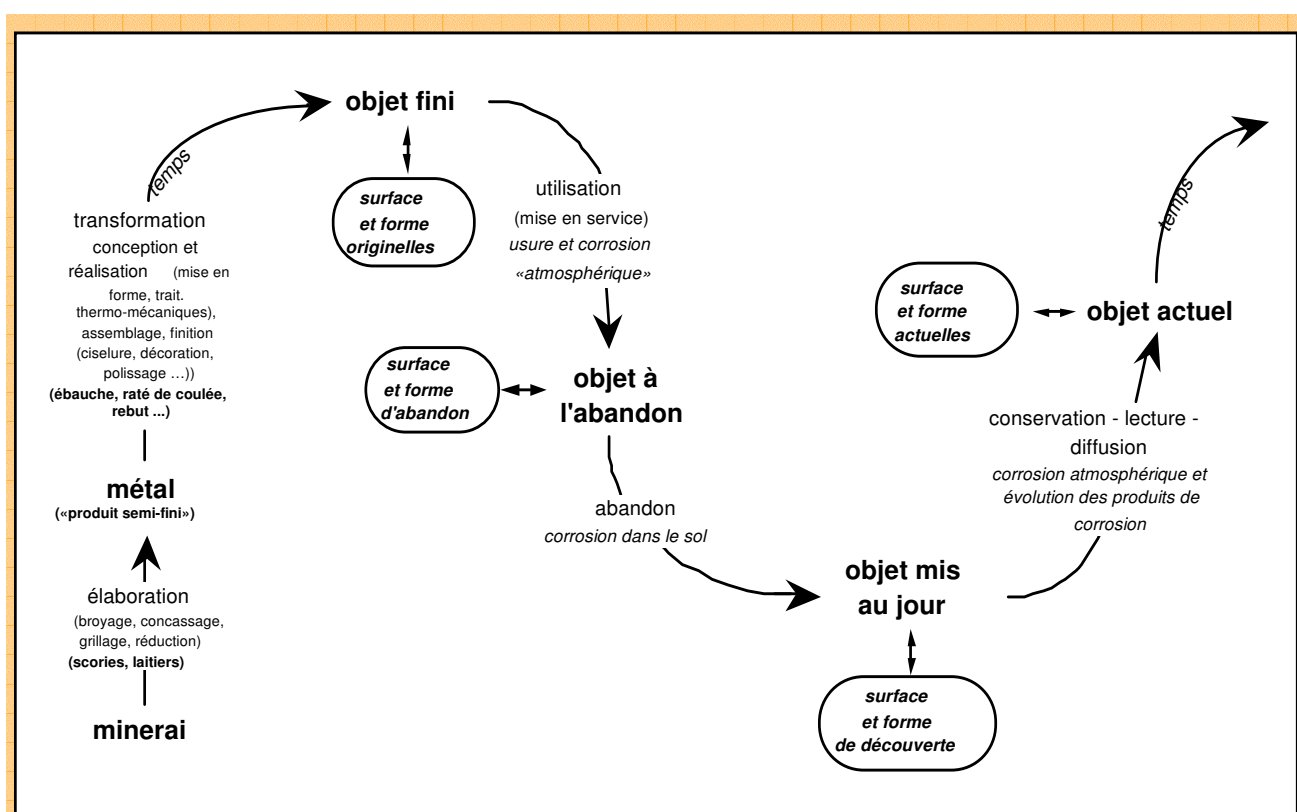


figure 1 : schéma des principales phases d'existence d'un vestige ancien
(cas classique d'un objet archéologique métallique) [O8a,b]*
figure 1 : Main steps of the life of a cultural artefact
(classical case of an archaeological metallic object) [O8a,b]**

En fait, l'action de l'environnement (milieux anthropiques ou «naturels») n'est pas uniquement une réalité agressive mais peut aussi être considérée comme un processus aux aspects positifs. Par exemple, la patine d'un bronze peut préserver la forme de l'objet, la formation de rouille permet de minéraliser des composés organiques comme du textile, du bois ou des pollens, en contact avec le métal au moment de son abandon... **Le matériau ancien est donc un témoin historique qui a pour support une réalité physico-**

* les références de ce type renvoient à la liste des travaux du chapitre V.

** see this reference in the list of the works given in the chapter V.

chimique.

Il s'agit de particularités fondamentales qui sont illustrées par les deux exemples donnés ci-après.

Le premier exemple est un fragment de bronze romain, trouvé enfoui dans un atelier de métallurgiste du I^{er} - II^{ème} siècle avant J.C. Cet objet se présente sous la forme d'un morceau quadrangulaire de 2 cm de longueur. Sa fonction est non identifiable a priori. L'alliage sain correspond à la composition d'un bronze au plomb avec 12 % Sn et 1 % Pb (en masse). L'objet présente une surface corrodée vert-sombre apparemment classique. Mais, d'une part, l'analyse des surfaces révèle principalement la présence de plomb et d'oxygène et, d'autre part, la surface est fortement irrégulière et poreuse (figure 2a). Ces résultats sont inhabituels pour un bronze de ce type.

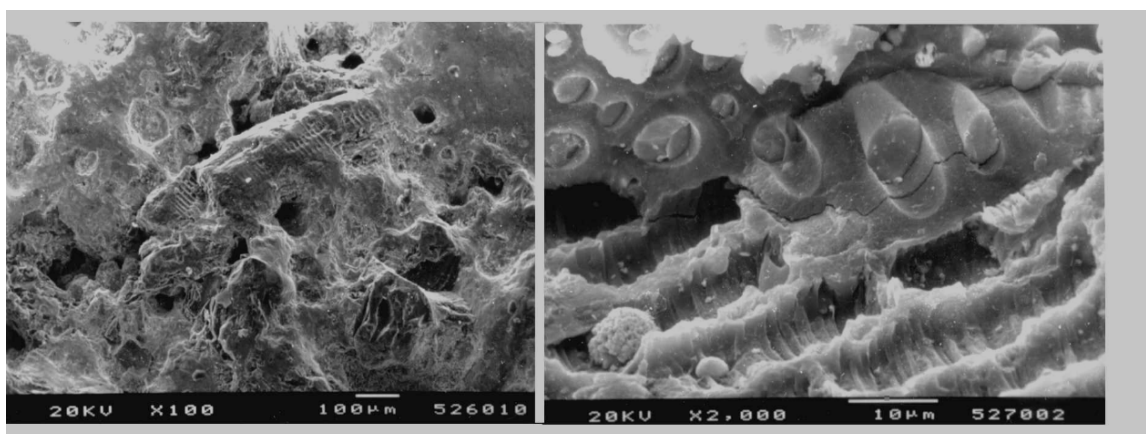


figure 2 : à gauche) surface d'un fragment de bronze, objet non identifié (époque romaine, I^{er}- II^{ème} ap. J.C.). SEI, au milieu de l'image, un squelette d'un fragment végétale fossilisée par la corrosion.
à droite) détail du centre de la figure 2a, structure végétale correspondant à un champ de croisements de vaisseaux de maintien et nutritifs (épicéa).

figure 2 : left) surface of a roman bronze fragment, unidentified artefact (Ist-IInd Cent.A.D) SEI, in the middle of the picture: a skelet of a ghost structure fossilised by the corrosion products.

right) detail of the centre of fig. 2a, vegetal structure corresponding to a “field-cross” of nutritive and support vessels of the tree (here species : sprucetree).

En observant plus en détail la surface, un morceau de bois, de l'ordre de 100 µm de longueur, fossilisé par le plomb oxydé est mis en évidence. La figure 2b en montre un détail : une structure anatomique végétale correspondant à un champ de croisements de vaisseaux nutritifs et de vaisseaux de support. L'identification de l'espèce est possible. Il s'agit d'un épicéa. Ce fragment de bronze est donc très certainement le reste d'un outil de métallurgiste (barre ?, manche de louche ?..), ayant servi à remuer du plomb liquide. De plus, le combustible utilisé pour le foyer était probablement de l'épicéa. La surface corrodée apparaît clairement ici comme un témoin historique et technologique majeur. *Le décryptage* du matériau apporte des données fondamentales pour la recherche.

Considérons maintenant le cas de deux portraits romains dont l'authenticité était à prouver. Il s'agit des bustes de l'empereur Auguste et de sa femme Livie, conservés au Musée du Louvre (figure 3a). Ces deux objets, d'environ 25 cm de hauteur, ont été découverts fortuitement à l'époque de Napoléon III, dans



figure 3a : Portraits en bronze de l'empereur Augsute et de l'impératrice Livie (Musée du Louvre) et composition élémentaire des alliages en %massique (spectrométrie d'émission UV à plasma d'argon) d'après [O11].

figure 3a : Photographs of the two Roman half-length portraits of Augstus and Livia (Louvre Museum) and chemical composition of the alloys in weight% (UV emission spectrometry with an argon plasma) from [O11].

un même contexte: un sol argilo-sableux. La démarche usuelle est de caractériser le matériau métallique; par observation optique des surfaces et radiographie X, puis par analyse élémentaire de la composition des matériaux et enfin par observation métallographique de l'alliage. Dans le cas présent, les résultats ont montré une grande similitude de fabrication entre ces deux objets, tout à fait compatible avec une métallurgie romaine : coulée à la cire perdue, bronze aux plomb, composition chimique comparable en éléments majeurs et en éléments traces, présence de nombreuses inclusions de sulfures et d'oxydes cuivreux.

Une autre approche pour l'authentification des objets, récemment développée dans [O11], s'appuie sur l'analyse des structures de corrosion et surtout sur la compréhension des phénomènes d'altération. Les deux bustes possèdent une patine «noble» vert-sombre mais aussi des croûtes terreuses à fortes teneurs en cuivre. La patine est le résultat de la corrosion de l'alliage par le sol. Du point de vue de l'environnement (sol), on peut aussi considérer les croûtes terreuses adhérentes à l'objet comme le résultat de la corrosion du sol par l'alliage. La patine est alors une source de données importantes sur la nature du contexte d'enfouissement. Dans le cas où un état stationnaire a été atteint «rapidement» après l'abandon, une étroite relation existe entre la composition chimique des produits de corrosion et celle des composés terreux de surface. Ceci est observé dans le diagramme ternaire des rapports Si/Cu, Ca/Cu et Al/Cu de la figure 3b. La localisation des composés vert-sombre de la patine se superpose à celle des croûtes terreuses; en terme imagé : la patine porte l'empreinte du sol.

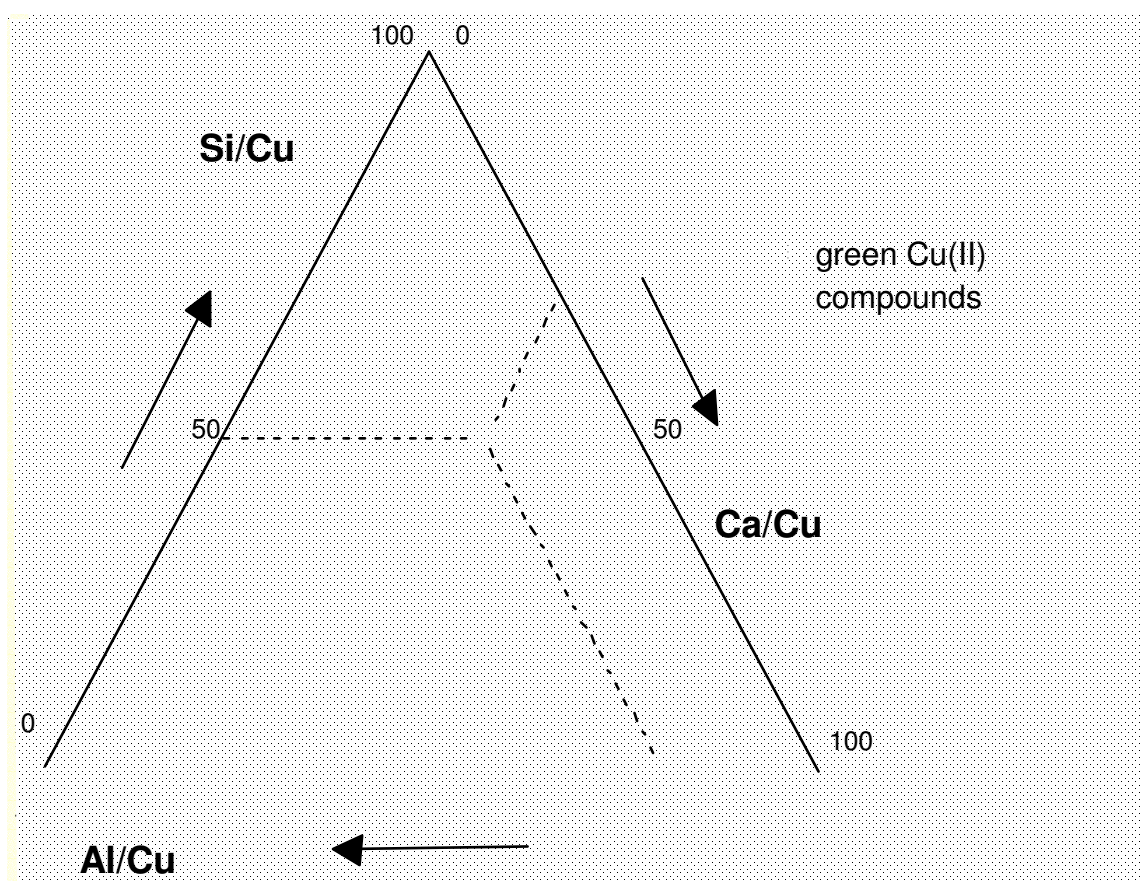


figure 3b : Diagramme ternaire Si/Cu, Ca/Cu et Al/Cu des composés de corrosion prélevés sur les portraits en bronze de l'empereur Auguste et de l'impératrice Livie (Musée du Louvre) (analyse EDSX, %massique), d'après [O11].

figure 3b : Ternary diagram Si/Cu, Ca/cu and Al/Cu of the corrosion products scrapped off on the bronzes of Augustus and Livia (Louvre Museum) (EDSX analysis weight%), from [O11].

Ici, l'étude des composés d'altération apporte une information complémentaire à celle de l'alliage sain. L'alliage sain et des produits de surface de corrosion sont donc complémentaires pour comprendre l'objet. Il apparaît de plus que l'altération (la corrosion) est, une fois décryptée, un élément d'authentification des objets métalliques.

Une autre particularité fondamentale des matériaux «anciens» par rapport aux matériaux «modernes», d'ailleurs implicitement soulignée par les deux exemples précédents, est leur caractère d'unicité ("vestige unique" ou en nombre limité). C'est une contrainte d'étude qu'il faut gérer. Le fait que les vestiges anciens soient le plus souvent des **matériaux déjà altérés** implique de plus que, par rapport à la démarche usuelle en science des matériaux, la recherche commence à partir de l'étude d'échantillons qui ont déjà subi une expérimentation non connue. Aussi, le problème majeur de la connaissance de ces matériaux est essentiellement de savoir quoi étudier et comment interpréter les résultats sachant que les échantillons sont en nombre et quantité restreints ?

La méthodologie et la stratégie d'échantillonnage sont alors des points particulièrement fondamentaux à considérer afin de ne pas se cantonner uniquement à des études de cas. Elles conditionnent en effet :

- la représentativité des échantillons,
- la pertinence des résultats,
- la modélisation des processus mis en jeu et donc la possibilité de maîtriser la réactivité du matériau.

Enfin, la science des matériaux est préférentiellement orientée vers l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux. Peu de recherches ont trait au problème de vieillissement ou d'altération des matériaux en service à long terme, mis à part dans le cas de domaines bien précis comme par exemple l'industrie nucléaire, l'aéronautique, les matériaux de construction, Or, toute situation réelle implique un accroissement des paramètres d'étude dont les effets ne peuvent être a priori simplement étudiés en laboratoire. Quelle est alors la méthodologie à mettre en œuvre, quels sont les paramètres majeurs à considérer, quels sont les outils scientifiques à utiliser ou à développer, quels sont les invariants de comportement qui permettent une modélisation en vue d'une prédiction... ? Les matériaux anciens s'imposent ici comme de formidables échantillons scientifiques pour répondre à toutes ces questions fondamentales.

I.2 Méthodologie : principes généraux

Comme nous venons de l'exposer un matériau ancien est un cas réel qui possède de fait plusieurs dimensions. Comprendre un objet ancien, à des fins de conservation, de lecture ou de diffusion, implique donc un décryptage objectif du matériau. Celui-là doit intégrer :

- **la caractérisation du matériau dans son état actuel** (caractérisation physico-chimique de la composition, de la structure et des propriétés), en prenant en compte à la fois le substrat non altéré, l'altération et l'environnement;
- **la connaissance des processus mis en jeu**. Comme par exemple : les procédés métallurgiques au cours de la transformation et de l'élaboration, le rôle des activités anthropiques durant la phase d'utilisation (déformation, corrosion...), les phénomènes de corrosion pendant les périodes d'abandon et de post-découverte ...

- la modélisation du comportement à long terme.

La méthodologie de recherche (ici appliquée aux matériaux métalliques) doit reposer sur une comparaison entre :

- des échantillons anciens, ayant atteint un état quasi-stationnaire avec leur environnement («métaux anciens»)
- des échantillons de laboratoire (alliages de synthèse)

La recherche doit de plus employer des méthodes et des outils complémentaires :

- méthodes de caractérisation des matériaux (composition et structure)
- méthodes de caractérisation de propriétés (propriétés physiques et chimiques comme par exemple des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires pour comprendre la cinétique réactionnelle des couches de surface, etc),
- méthodes statistiques de traitement des données (analyses multifactorielles et de correspondance).

Enfin, ce type de recherche s'inscrit dans un contexte plus large se rapportant le plus souvent aux sciences physico-chimiques (réactivité chimique et modifications de propriétés de matériaux en fonction du temps, interactions aux interfaces, propriétés de structures organiques ou minérales hétérogènes ou additionnelles, métallurgie ...). Il nécessite en permanence de nombreuses connections entre les aspects scientifiques fondamentaux et les applications aux problèmes concrets.

Cette présentation s'applique à la plupart des matériaux anciens. Néanmoins dans le cadre de notre recherche principalement orientée sur les matériaux métalliques en général et base cuivre en particulier, les principes méthodologiques seront repris et détaillés dans le chapitre suivant pour le cas des bronzes. Comme on le verra ultérieurement, les alliages Cu-Sn sont des échantillons bien appropriés à la mise au point d'une nouvelle méthodologie d'étude des matériaux du patrimoine.

- oOo -

II. Présentation de la recherche

II. 1 Programmation générale

D'un point de vue général, comprendre un matériau métallique ancien implique en premier lieu de caractériser son état actuel. Il faut donc comprendre l'altération. Cela revient à s'attacher à la caractérisation des couches de surface et aux problèmes de réactivité d'un matériau métallique soumis à des environnements naturels essentiellement de type aqueux. Dans le domaine des matériaux métalliques du patrimoine, cela est un point clé à résoudre.

Le terme de couches de surface est considéré au sens large puisqu'elles peuvent parfois se substituer au matériau originel quand ce dernier est complètement minéralisé. Le problème de base à résoudre est donc de déterminer la nature et les propriétés de ces couches, d'en comprendre les processus de formation et de modéliser leur comportement.

Par ailleurs, les couches de surface sont une réponse du matériau à un environnement. Réponse énergétique liée à des considérations thermodynamiques et cinétiques mais toujours chimiques. Aussi une approche fondamentale la plus large possible est nécessaire. Il faut ainsi prendre en considération le matériau métallique et l'environnement.

Cependant, il est pratiquement impossible de former en conditions expérimentales de laboratoire des composés de surface rigoureusement identiques à ceux rencontrés sur les matériaux en service. Aussi l'approche se doit de caractériser d'abord les matériaux ayant atteint un état quasi-stationnaire avec leur environnement, pour déterminer ensuite les mécanismes réactionnels par l'étude du comportement de matériaux de synthèse bien définis. **Ceci revient à définir un état de référence (l'état actuel du matériau ancien) sur lequel vont s'articuler les recherches ultérieures.**

Le programme général de recherche peut donc se résumer par les points suivants, synthétisés sur le schéma de la figure 4 :

1° axe matériaux anciens :

- étude des structures de matériaux ayant atteint un état quasi-stationnaire avec leur environnement,
- recherche des invariants pour modéliser les structures observées,

2° axe matériaux de synthèse :

- étude de leur réactivité en milieu aqueux - notamment par des méthodes classiques d'électrochimie en mode stationnaire ou non stationnaire - et caractérisation des structures de surface, en vue de la détermination des processus réactionnels aux électrodes. Il s'agit de caractériser plus précisément le comportement des espèces chimiques par et à travers des dépôts de surface en fonction des propriétés intrinsèques des couches de surface (nature des structures chimiques, identification des processus limitant le transport de charge ou d'espèces à travers le film...).

Puis ... une comparaison (confrontation) des résultats est effectuée. Ceci afin d'aborder les réactions aux interphases métal/électrolyte aqueux sous un nouvel angle (bilan matière, état final/état initial) et de relier les mécanismes réactionnels obtenus en laboratoire sur les alliages de synthèse avec

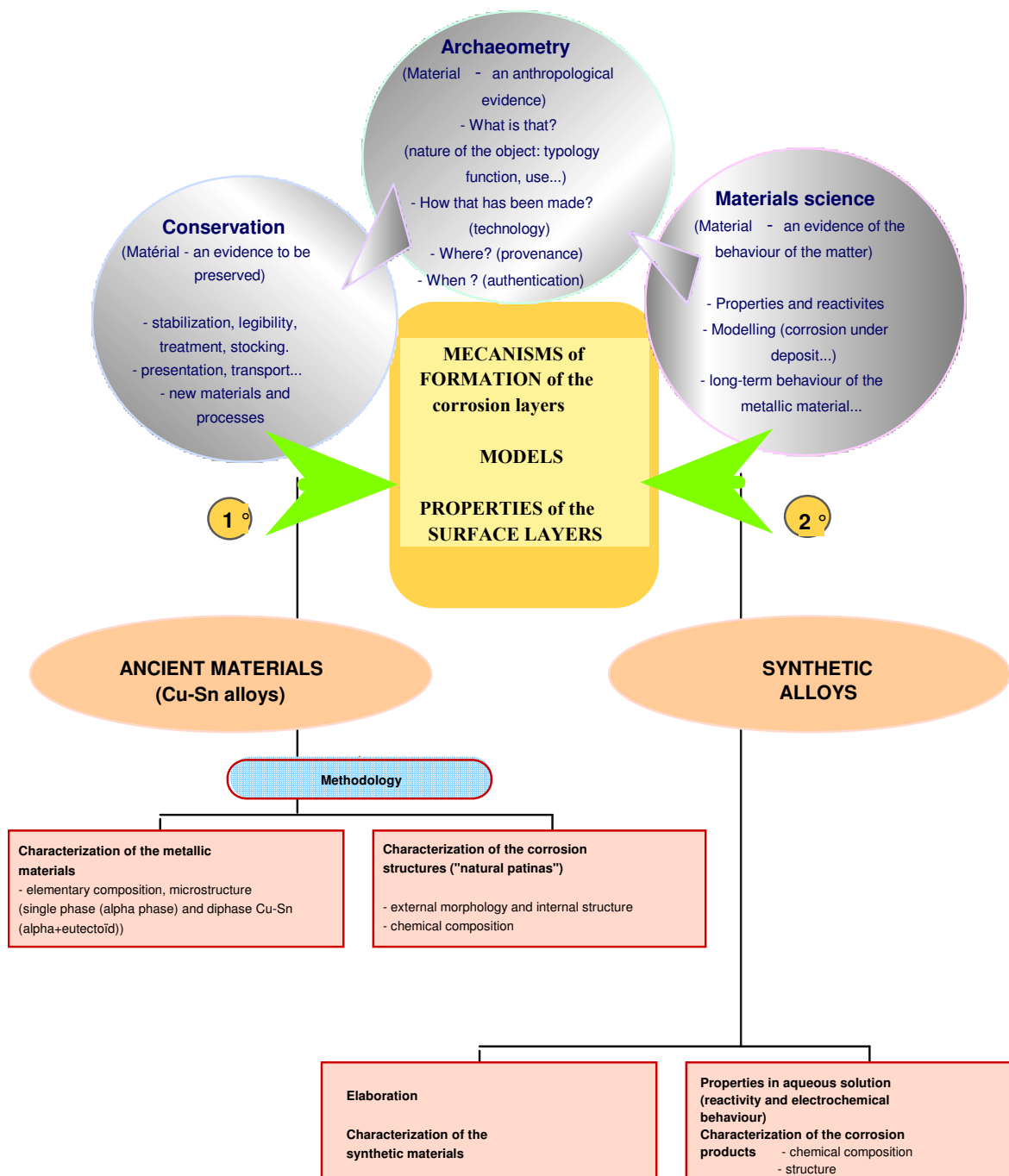


figure 4 : présentation générale de la recherche (cas des bronzes)

figure 4 : general approach of the research (applied to bronze)

ceux mis en évidence à partir de matériaux «anciens» (cf figure 5). L'objectif final est la modélisation de la formation des dépôts en vue de maîtriser l'évolution des surfaces des matériaux métalliques anciens et modernes.

Le support scientifique de mon travail est l'alliage Cu-Sn (bronze). Ce matériau présente plusieurs avantages à ce type de recherche.

- représentatifs des matériaux métalliques anciens¹, les bronzes ont une réactivité de surface «intermédiaire» entre des métaux nobles (or ou argent) et des métaux plus réactifs comme le fer.
- leur comportement en milieu aqueux est relativement homogène sur un large domaine E-pH, correspondant à la plupart des environnements naturels.
- ils possèdent la propriété de former en quelques dizaines d'années des couches de surface protectrices (couche passive ou couche barrière) permettant de limiter le rôle du facteur temps [T1]. C'est à dire de pouvoir considérer similairement les objets modernes (ayant plusieurs dizaines d'années comme par exemple les bronzes de plein-air de Rodin [R1,P2,O5]) et ceux vieux de plusieurs millénaires.
- sensibles à la «maladie du bronze», ils posent de réels problèmes de conservation [O1].

Mes thèmes de recherche appliqués principalement aux alliages Cu-Sn ont donc pour finalités :

- la caractérisation des composés de surface et l'étude de leurs propriétés.
- la définition des mécanismes et la modélisation des processus réactionnels à l'interface matériau métallique/électrolyte, dans le cas des alliages métalliques binaires ayant atteint un état quasi-stationnaire avec leur environnement.

Cette approche apparaît manifestement pertinente. Dans le cas des bronzes où des «convergences» de comportements et d'états de surface sont mis en évidence - i.e. une faible variation des conditions initiales ne conduisant pas à des états finaux fondamentalement différents- , cette approche offre la possibilité unique de comparer des résultats obtenus sur des échantillons ayant «vécus» avec ceux obtenus sur des échantillons de laboratoire. L'exemple de la figure 5 permet d'illustrer ces considérations. Il s'agit de la comparaison entre un alliage Cu-13Sn de synthèse et un bronze ancien de teneur en étain comparable (épingle de l'Age du Bronze). Les structures et la répartition des éléments chimiques, de l'alliage à la surface externe, sont comparables. Le phénomène de dissolution sélective du cuivre de l'alliage (**décuprification**) est clairement mis en évidence. Comme nous le verrons par la suite, de tels échantillons pourront être utilisés comme éprouvettes standards pour les recherches en conservation.

Par ailleurs, je voudrais insister sur le fait que la recherche ne doit pas, dans un premier temps, s'attacher aux aspects culturels véhiculés par et à travers les objets anciens, mais raisonner en terme d'interactions physico-chimiques entre un type de matériau métallique et un environnement. Ce point est important à souligner car il est encore difficilement accepté par la communauté scientifique². Il en résulte

¹ Il ne faut pas oublier que le monde ancien ne connaissait que l'or, l'argent, le cuivre, le plomb, le fer et l'étain. L'apparition de ce dernier en tant que métal est encore non élucidée. De même, bien que les laitons fassent leur apparition bien avant l'ère chrétienne dans le monde méditerranéen puis dans le monde celtique, le métal zinc n'a été obtenu, par distillation, probablement que vers les X-XII siècles en Inde. Il a été introduit en Europe par les Portugais et les Hollandais au XVI siècle. Par ailleurs bien que les alliages Cu-As (voire Cu-Sb) soient apparus bien avant les bronzes, As et Sb n'étaient pas connus.

² N'oublions pas que l'objet ancien (objet d'art ou simple vestige) est une image matérielle de notre perception et de notre représentation culturelle. Aussi considérer, à la base, des oeuvres d'art comme de simples objets matériels modernes (comme des petites cuillères en inox par exemple) découle d'un réalisme scientifique. Cela permet aussi et surtout de repositionner «l'objet ancien» dans une perspective

que, pour développer nos connaissances en conservation ou en archéométrie, il faut résoudre à la base des problèmes fondamentaux en sciences des matériaux.

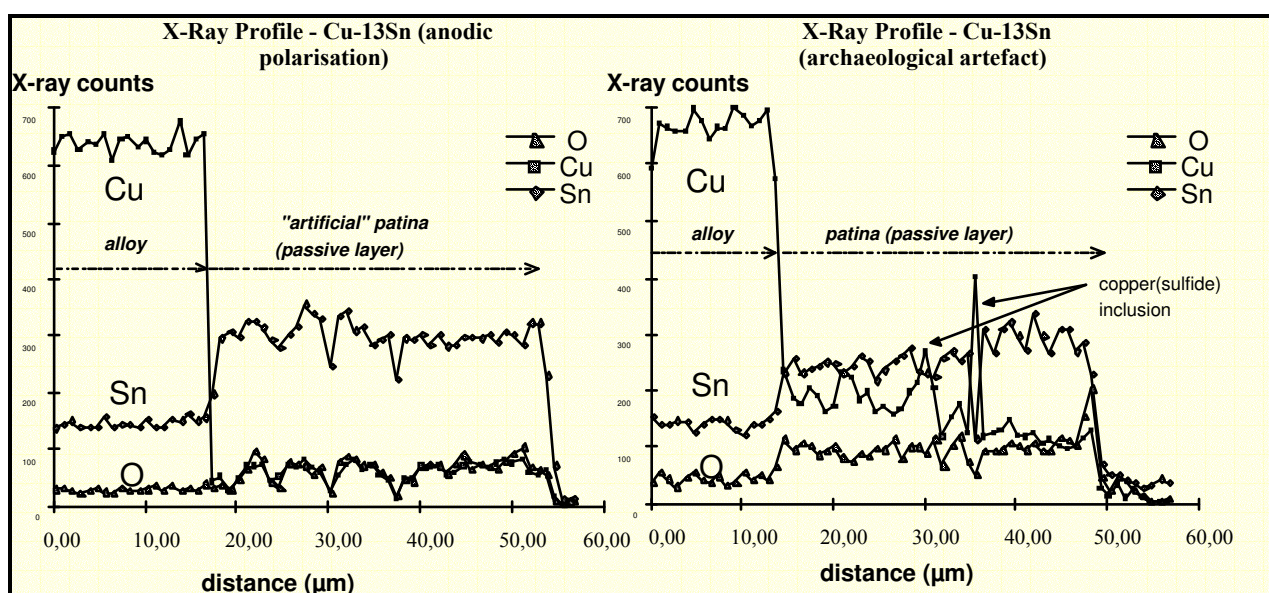
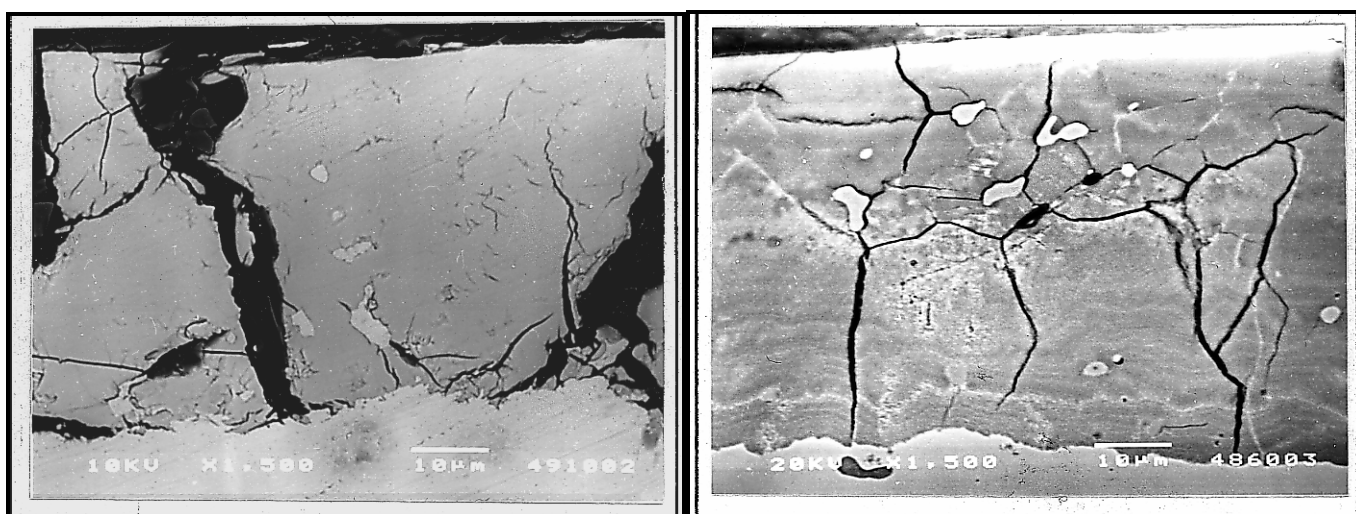


figure 5 : Microstructure et profils d'intensité de rayons X, d'après [O14]
A gauche : couche passive formée sur un bronze de synthèse (Cu13Sn %m.) après polarisation anodique 68 heures dans Na_2SO_4 0,01M. *A droite :* couche passive d'un bronze ancien
 (Age du Bronze \approx 1000 av JC, Cu13,1Sn).

figure 5 : Microstructure and X-ray profiles (from [O14])
On the left: artificial passive patina on a synthetic Cu13Sn (w.%), obtained after 68 hours of immersion in Na_2SO_4 0,01M. *On the right:* passive patina of a Bronze Age needle
 (\pm 1,000 BC, Cu-13.1Sn)

probablement moins idyllique mais plus constructive. Qui n'a pas associé une vision d'un objet ancien, à des mythes multiples et variés (le mythe de l'oeuvre d'art issu du secret des anciens, du savoir-faire disparu, des recettes perdues de patines chinoises ou égyptiennes, etc.) ? De fait, l'objet est souvent déconnecté de sa réalité intrinsèque : celle d'être un matériau. Dire alors d'un bronze ancien qu'il s'agit d'un alliage Cu-Sn avec «un comportement similaire à celui d'un bronze de synthèse» peut être parfois, encore, considéré comme une *hérésie*.

II.2 Présentation des travaux

Les travaux effectués sur les bronzes anciens seront résumés dans un premier temps, puis les résultats obtenus sur les matériaux de synthèse seront exposés. Les projets en cours de développement et à long terme seront donnés au chapitre suivant.

II.2.1 Axe n°1 : bronzes anciens

Au préalable, il n'est pas inutile de rappeler que les premiers travaux sur les bronzes anciens remontent au siècle dernier. Cependant peu de connaissances fondamentales étaient disponibles quand j'ai abordé ce sujet.

La programmation de la recherche est reportée sur la figure 6. Sur cette dernière sont mentionnées également les références des publications et des encadrements d'étudiants que j'ai effectués. Ces données sont détaillées dans la partie «Liste des travaux» du chapitre V de ce rapport.

La mise au point d'une méthodologie de recherche, basée principalement sur une stratégie d'échantillonnage a été la première étape de notre programme. Notre choix tactique a consisté ici à sélectionner des vestiges archéologiques issus d'un contexte aussi homogène que possible. Ainsi, le paramètre «environnement» a pu être admis comme fixé, l'influence du sol pouvant être considéré en première approximation comme similaire pour l'ensemble des objets. Les résultats peuvent se résumer par les points suivants :

- 1° Définition d'une méthodologie de recherche adaptée aux matériaux Cu-Sn ayant atteint un état quasi-stationnaire avec leur environnement (bronzes "anciens") [T1, O2, P3];
- 2° Classification des morphologies de corrosion externes et relations avec leurs structures internes [T1, P1, O8a-b]. Ce classement est un élément de base pour effectuer un diagnostic de l'altération. Il permet de répondre aux problèmes concrets des conservateurs-restaurateurs, qui souvent ne peuvent se permettre d'effectuer des prélèvements destructifs sur les objets;
- 3° Caractérisation des couches de surfaces d'alliages binaires monophasés [P3] et mise en évidence de deux modèles de structures de surface, représentatifs de l'ensemble des cas décrits dans la littérature [T1, O1, P1, P5, O6, O7, O8a-b, O14, P9];
- 4° Modèle de la formation des couches de surfaces au cours du temps [P3 et P9] qui comprend les étapes (figure 7) :
 - i). oxydation de l'alliage avec dissolution sélective du cuivre (décuprification) et formation in situ de composés de l'étain,
 - ii). contrôle diffusionnel par des espèces réactionnelles, à travers les dépôts de surface déjà formés :
 - soit par le transport des espèces cationiques (Cu^{2+} , Cu^+) de l'alliage vers l'électrolyte du sol, surface à caractère protecteur : type I (passif)
 - soit par le transport des espèces anioniques de l'électrolyte (O^{2-} et Cl^-), surface à caractère non protecteur : type II.
 - iii). un phénomène de vieillissement des composés de surface et/ou de reprise des réactions à l'interface substrat/électrolyte.

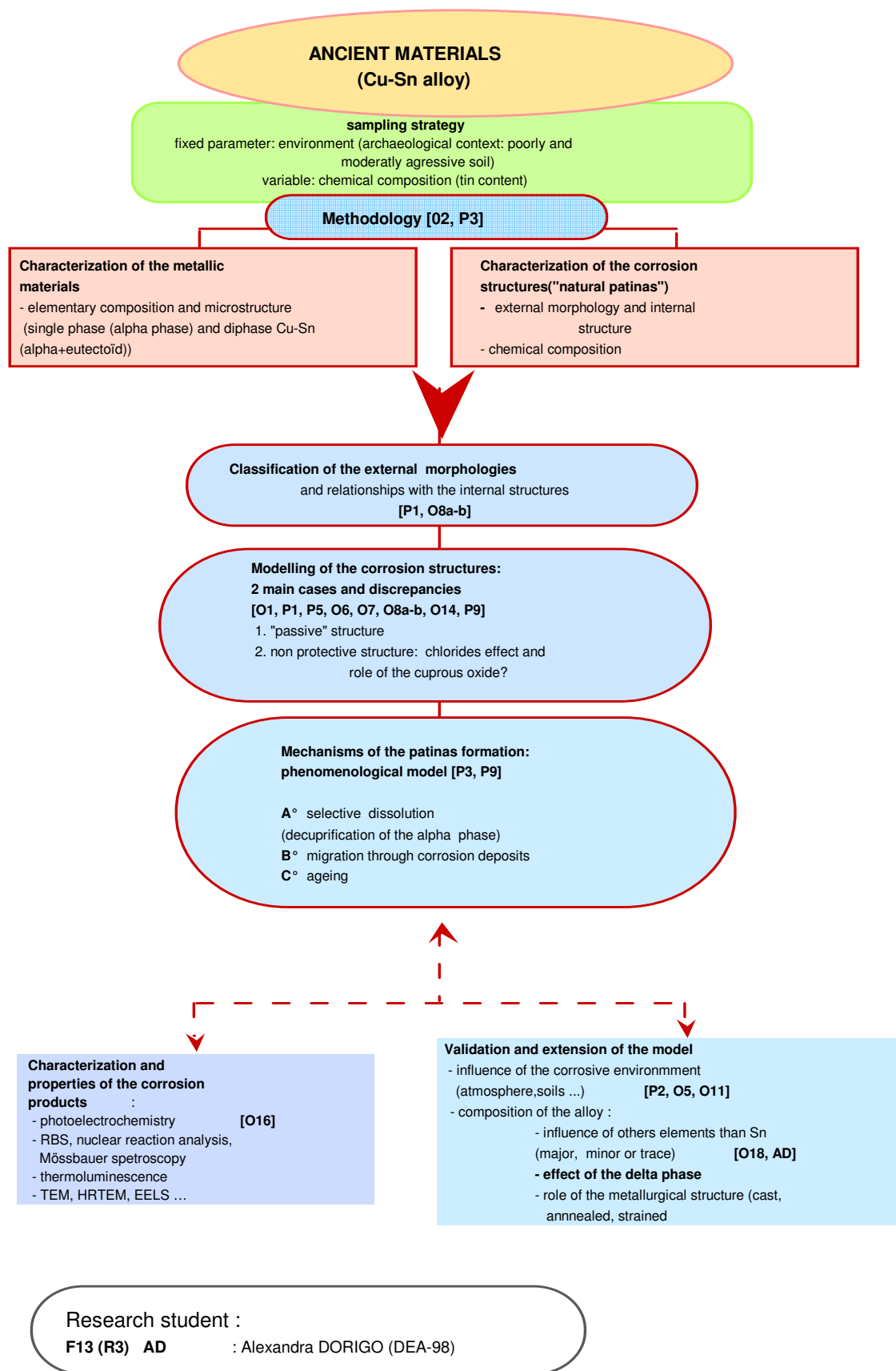


figure 6 : programmation de la recherche : axe matériaux du patrimoine

figure 6 : research program : ancient materials axis

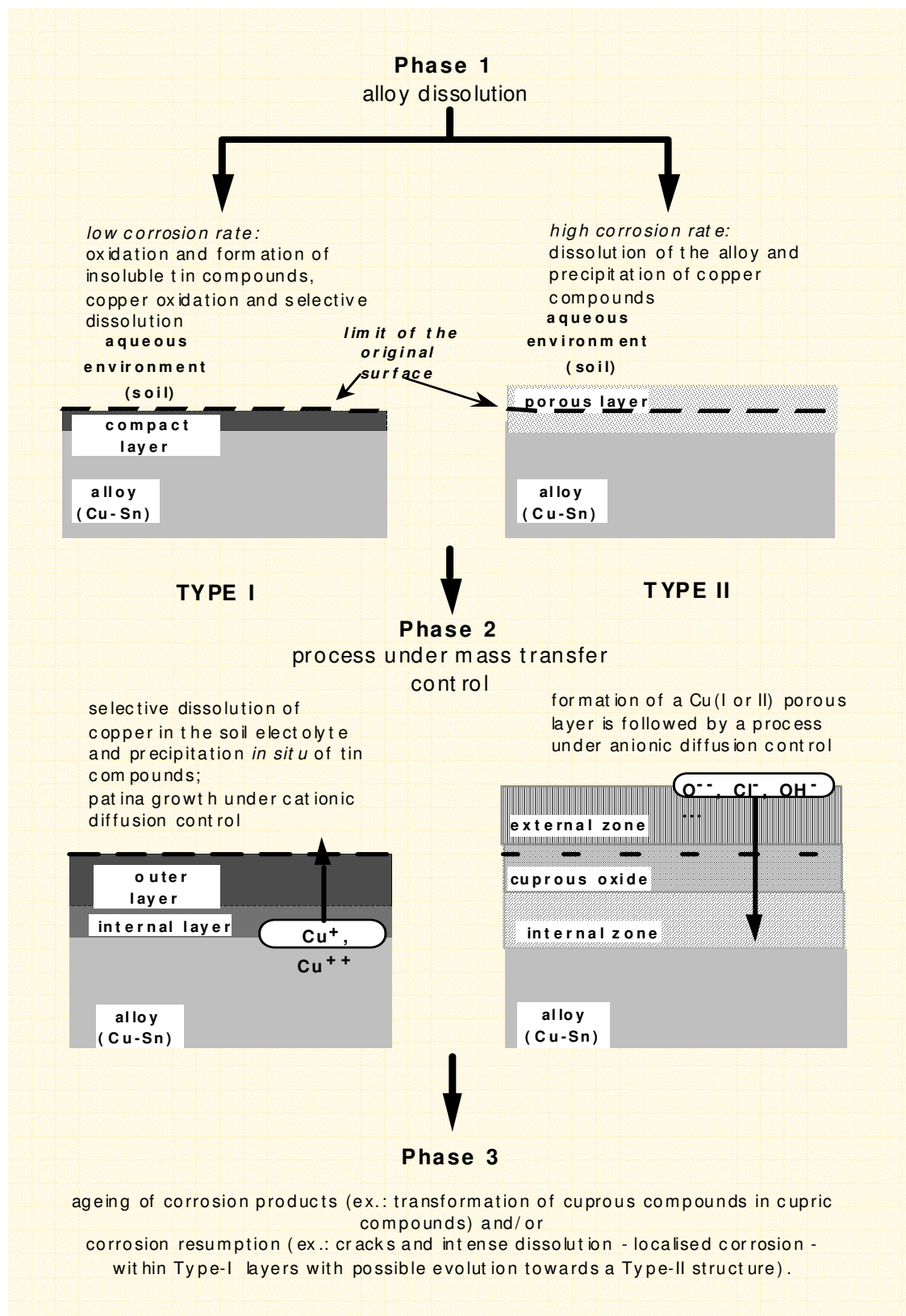


figure 7 : modèle phénoménologique de formation des couches de corrosion des bronzes, d'après [P9].

figure 7 : Phenomenological model of the patinas formation on Cu-Sn alloys, from [P9].

La synthèse de ces travaux a été publiée récemment dans P9. L'intégralité de cette publication est donnée dans l'**annexe II** auquel nous renvoyons le lecteur pour de plus amples informations. Nous ne nous intéressons ici qu'aux principaux aspects fondamentaux de l'étude.

Les résultats obtenus se traduisent par les avancées scientifiques suivantes :

A. la corrosion des alliages Cu-Sn procède d'un phénomène de décuprification et non d'un phénomène de déstannification;

B. une caractérisation relativement avancée du processus de décuprification pour le cas des surfaces de type I (*structure passive*).

C. un modèle phénoménologique est disponible pour interpréter la grande majorité des cas d'altérations des bronzes soumis à un environnement naturel (sol, milieu purement aqueux, atmosphère), depuis l'Age du Bronze jusqu'à nos jours;

Le point A. est un élément clé de mes travaux. Il permet de considérer que les «belles patines» des bronzes (structure dénommée type I) sont, d'un point de vue physico-chimique, assimilables à des couches passives épaisses (plusieurs μm) à l'état stationnaire. Nous disposons alors d'inestimables échantillons pour tester les modèles de corrosion sous dépôt ou de formation de couches passives³. Ces problèmes de corrosion sont d'ailleurs d'un grand intérêt et d'un réel enjeu pour la communauté scientifique. Il est important de mentionner que, pour la première fois, le phénomène de décuprification est mis en évidence et caractérisé sur des matériaux cuivreux anciens.

Il a été plus spécialement étudié (point B) dans le cas *le plus simple* : celui des «belles patines» défini par la structure de type I. L'amplitude de ce phénomène a pu être caractérisée suite à l'étude de bronzes anciens datant de l'âge du bronze à ce début de siècle et provenant de contextes corrosifs différents [P1, P2, P5, O5, O11, O18]. Il l'a été également à partir des données de la littérature, en permettant d'ailleurs leur interprétation. En effet, par analogie aux travaux conduits sur la réactivité des alliages binaires, principalement par des méthodes électrochimiques, et notamment à partir des travaux de Kirchheim sur les alliages Fe-Cr, une simple relation de proportionnalité a pu être définie entre la fraction atomique d'étain de l'alliage de base ($X_{Sn,a}$) et celle des composés de surface ($X_{Sn,p}$). Ce résultat est exposé en détail dans [P9] (cf texte - annexe II). Elle se traduit par l'équation suivante :

$$(1) \quad X_{Sn,p} = \frac{X_{Sn,a}}{(1 - X_{Sn,a})a + X_{Sn,a}}$$

avec a facteur de proportionnalité, directement lié au coefficient de dissolution du cuivre de la couche passive (f_{Cu}) par :

$$(2) \quad a = 1 - f_{Cu}$$

f_{Cu} est défini en admettant en première approximation que la dissolution de l'étain peut être négligée devant celle du cuivre (en absence de complexants) par :

$$(3) \quad f_{Cu} = 1 - \frac{\left(\frac{X_{Cu,p}}{X_{Sn,p}}\right)}{\left(\frac{X_{Cu,a}}{X_{Sn,a}}\right)}$$

³ Comme par exemple celui des défauts ponctuels (PDM) proposé depuis ces dix dernières années par MacDonald et de ceux d'autres auteurs (Pickering, Kirchheim...), faisant suite aux théories de Mott et Cabrera, Wagner

En reportant (figure 8) les fractions atomiques de l'étain dans la couche passive de surface en fonction de celle de l'alliage sain, il apparaît une bonne corrélation entre la courbe théorique optimisée ($a = 0,06 \pm 0,04$) et les valeurs déduites des études des bronzes anciens. Ceci montre que la formation de la couche passive d'un bronze se traduit par une importante dissolution sélective du cuivre dans l'environnement. L'amplitude de ce phénomène a affecté environ 94 sur 100 atomes de cuivre présents initialement dans l'alliage. Les variations observées sont probablement à rattacher à l'influence de l'environnement : plus ce dernier est «agressif», plus la décuprification (la réponse physico-chimique du matériau à la sollicitation de l'environnement) est importante.

Ce simple résultat met en avant le comportement relativement homogène du matériau bronze dans un grand nombre de milieux naturels (ici environnements «peu à moyennement» agressifs»), indépendamment de leur origine historique. Il en résulte que la composition de l'alliage, en éléments traces, joue un rôle mineur dans la formation des structures de corrosion. De même les quelques pour cent de plomb ajoutés au bronze dès l'Age du Bronze Final, élément non-miscible dans la matrice, n'influe pas fondamentalement sur le comportement de la solution solide Cu-Sn ([O18] et [F13] dans le cadre du Programme Européen (R3)).

Une conséquence importante de ce phénomène (cf P9 annexe II) est que, à l'état stationnaire, l'amplitude de la dissolution sélective du cuivre ne dépend pas de la teneur en étain dans la solution solide de cuivre (phase alpha). Les ions étain dans les couches de surface sont amorphes ou peu cristallisées permettant, en quelque sorte, la percolation des ions cuivre de l'alliage vers le milieu environnant. **Il en résulte que l'étude de l'altération des structures passives des bronzes se simplifie et se ramène à un problème physico-chimique modélisable en terme de dissolution sélective d'un alliage A-B en milieu aqueux proche de la neutralité.** Cette approche qui a abouti au modèle phénoménologique applicable à l'ensemble des bronzes depuis l'âge du bronze (point C) est, et il faut le souligner, fondamentalement novatrice pour la poursuite des travaux.

Les problèmes essentiels sont maintenant de mieux comprendre les processus de transport et de préciser le bilan chimique des réactions aux interfaces alliage/couche(s)/électrolyte non seulement pour le type I mais aussi pour le cas des structures de type II. De nombreux points fondamentaux sont à résoudre:

1° la nature des couches et plus précisément celle des composés d'étain. Les produits de l'étain sont-ils sous forme de composés de type oxy-hydroxyde hydraté ?

2° les propriétés semi-conductrices des couches (semi-conduction ionique et/ou électronique). Que recouvre notre hypothèse d'un processus de formation sous contrôle «cationique» ou «anionique» et quelle en est la signification précise ? Peut-on associer aux structures de type I des propriétés de conduction de type p et, pour le type II, des propriétés de type n ?

3° les processus de migration des espèces réactives à travers les couches de surfaces et le rôle des chlorures. En effet, pour quoi, dans un cas, les chlorures ont-ils un comportement «passif» (cas des surfaces protectrices type I) et, dans l'autre, semblent-ils avoir un rôle majeur car «actif» (structure type II) ? Pourquoi l'ion chlorure semble t'il agir comme élément palliatif à une déficience d'un transport d'anions oxygène ?

Pour répondre à ces questions fondamentales, il est nécessaire de travailler à partir d'alliages de synthèse.

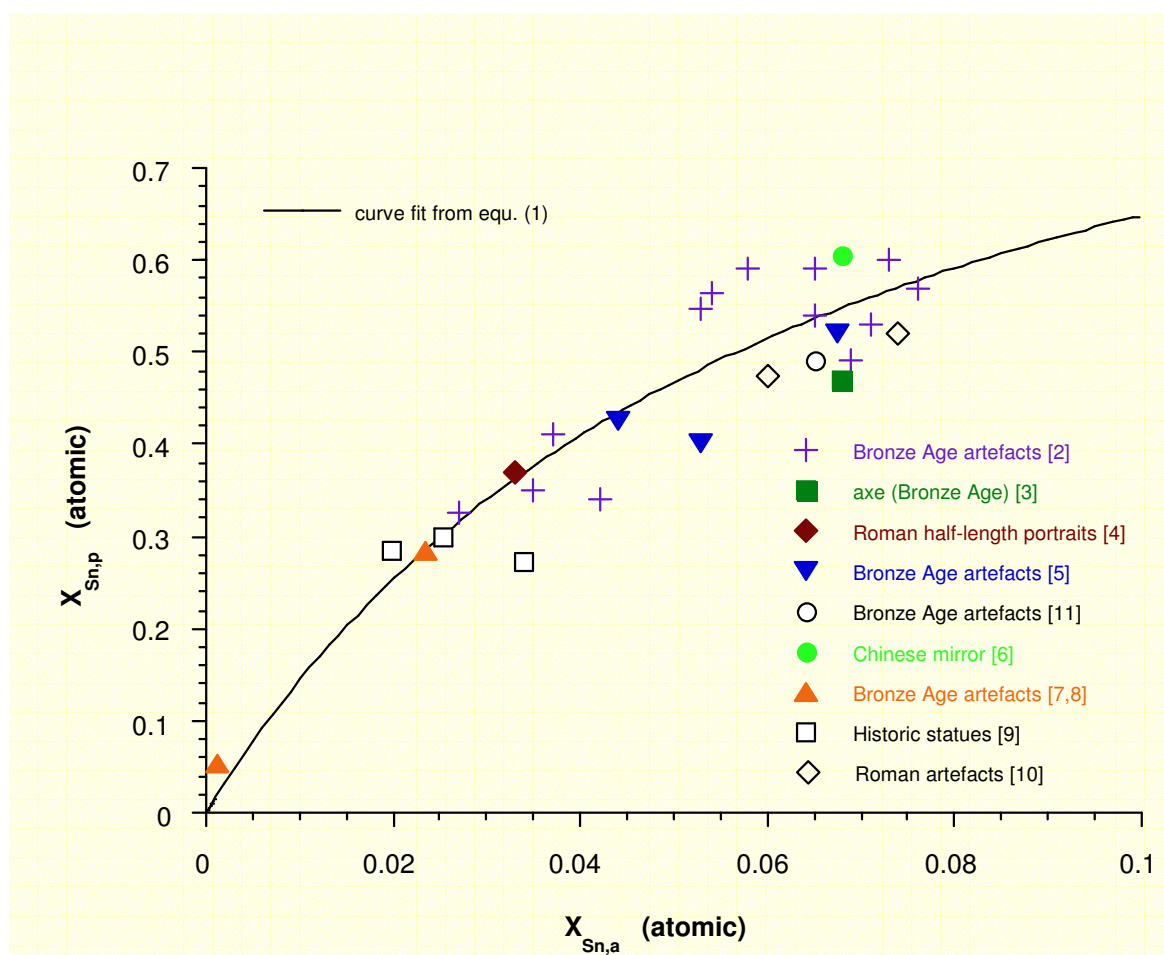


figure 8 : fraction atomique de l'étain en surface (structure type I, couches passives) $X_{Sn,p}$ = en fonction de la fraction atomique de l'étain dans l'alliage $X_{Sn,a}$. La courbe en trait plein correspond à la courbe théorique optimisée par calcul (équ. (1) avec $a = 0,061$ - coefficient de corrélation $R = 0.94$)

figure 8: Atomic fraction of tin cations in the passivating outer layer $X_{Sn,p}$ as a function of the atomic tin fraction in the alloy $X_{Sn,a}$. The solid line is the fitted curve according to the theoretical eq. (1) with $a = 0.061$ (regression factor $R = 0.94$).

- [1] W. A. Oddy, N. D. Meeks, *Science and Technology in the Service of Conservation* (eds N. S. Bromelle and G. Thomson), IIC - Washington Congress, London (1982) p. 119
- [2] L. Robbiola, J.-M. Blengino, C. Fiaud, to be published in *Corrosion Science*
- [3] R. F. Tylecote, *J. Hist. Metal. Soc.* **19** (1985) 169-176.
- [4] L. Robbiola and L. P. Hurtel, Standard Nature of the Passive layers of Buried Archaeological Bronze. The example of two Roman half-length portraits, in *METAL 95, International Conference on Metals Conservation* (eds I. MacLeod, S. Pennec and L. Robbiola), James & James Science Publishers, London (1997) 109-117.
- [5] W. Geilmann, *Angew. Chem. Int. Edit.* **68** (1956) 201-211.
- [6] M. Sawada, Composition and corrosion of ancient bronzes. Variation of the contents in the main elements between the corrosion layers and the basis alloy, in *Nara Kokuritsu bunkazai Kenkyusho, 30th Anniversary Bull.*, Nara Cultural Properties Research Institute (1983) 1221-1232. [in japanese].
- [7] E. Angelini, P. Bianco and F. Zucchi, On the corrosion of bronze objects of archaeological provenance, in *Progress in the understanding and prevention of corrosion* (eds J. M. Costa and A. D. Mercer) Vol.1 The Institute of Materials, (1993) 14-23.
- [8] E. Angelini (private communication).
- [9] L. Robbiola, C. Fiaud and S. Pennec, New model of outdoor bronzes corrosion and its implication for conservation, in *Proc. 10th ICOM Meeting*, Washington, Vol. II (1993) 796-802.
- [10] A. Dorigo, C. Fiaud, J.-P. Labbé, L. Robbiola, P. Brunella, H. Böcking, Characterization of the corrosion structures of Roman copper alloys, *METAL 98, International Conference on Metals Conservation* (eds W. Mourey and L. Robbiola), James & James Science Publ., London (1998) 145-151.
- [11] J. Tate, *Nucl. Instrum. Meth. B* **14** (1986) 20-23.

II.2.2 Axe n°2 : alliages de synthèse

Les résultats précédents ont montré que le problème se ramène à l'étude de la réactivité des matériaux métalliques binaires Cu-Sn soumis à un environnement naturel de type aqueux «peu à moyennement agressif». Ceci correspond globalement à un milieu où $4 \leq \text{pH} \leq 9$ et par exemple pour un sol à une résistivité électrique comprise entre 2000 et 15.000 $\Omega \cdot \text{cm}$.

En conséquence, pour les travaux sur les bronzes de synthèse, il n'est pas nécessaire de se placer stricto sensu dans une situation «à l'identique» de bronzes anciens. Autrement dit, les principaux paramètres à considérer sont limités à :

- la nature de l'alliage (la teneur en étain principalement)
- la composition de l'environnement corrosif (nature et teneurs des espèces réactives (ions) et la teneur en dioxygène dissous).

L'objectif final est de «compléter» le modèle phénoménologique établi pour les matériaux «anciens», présenté au paragraphe précédent. Il s'agit de définir les mécanismes réactionnels et les processus de formation des couches de corrosion à partir de l'étude sur les alliages de synthèse. La programmation de la recherche se décompose en trois volets présentés figure 9 :

1° élaboration et caractérisation des alliages binaires Cu-Sn;

2° étude du comportement électrochimique des alliages en milieu aqueux;

3° caractérisation et propriétés des composés de surface.

Précisons que le volet 2° est orienté vers l'étude des mécanismes réactionnels d'alliages Cu-Sn de synthèse en milieu aqueux de pH proche de la neutralité. La première étape est de mettre en évidence le processus de décuprification. Il s'agit plus précisément de caractériser le comportement des dépôts de surface formés dans des conditions de laboratoire à partir de ses propriétés intrinsèques (composition chimique, identification des processus limitant les transports de charge ou d'espèce à travers le film...). Le troisième volet, caractérisation et propriétés des composés de surface, est en fait complémentaire du précédent. Ce volet est nécessaire pour connaître le comportement des espèces chimiques des couches, notamment celles de l'étain (probablement des oxy-hydroxydes de nature amorphe comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent). Ceci offre la possibilité de définir les réactions aux interfaces matériau métallique/électrolyte aqueux sous un nouvel angle.

a) Elab0ration métallurgique des alliages et caractérisation structurale

Dans un premier temps, les échantillons de bronze utilisés pour les études électrochimiques (partie b) ont été des alliages qui présentaient une sous-structure dendritique et donc des hétérogénéités de composition, de paramètre de maille, de potentiel de surface..... Ceci est un réel handicap pour caractériser plus finement les couches de surface et les processus réactionnels (épaisseur des couches en fonction du potentiel anodique appliqué, variation de la densité de courant en fonction du temps ...). Aussi afin de travailler sur des échantillons très homogènes et de structures parfaitement connues, des échantillons plus performants ont été élaborés.

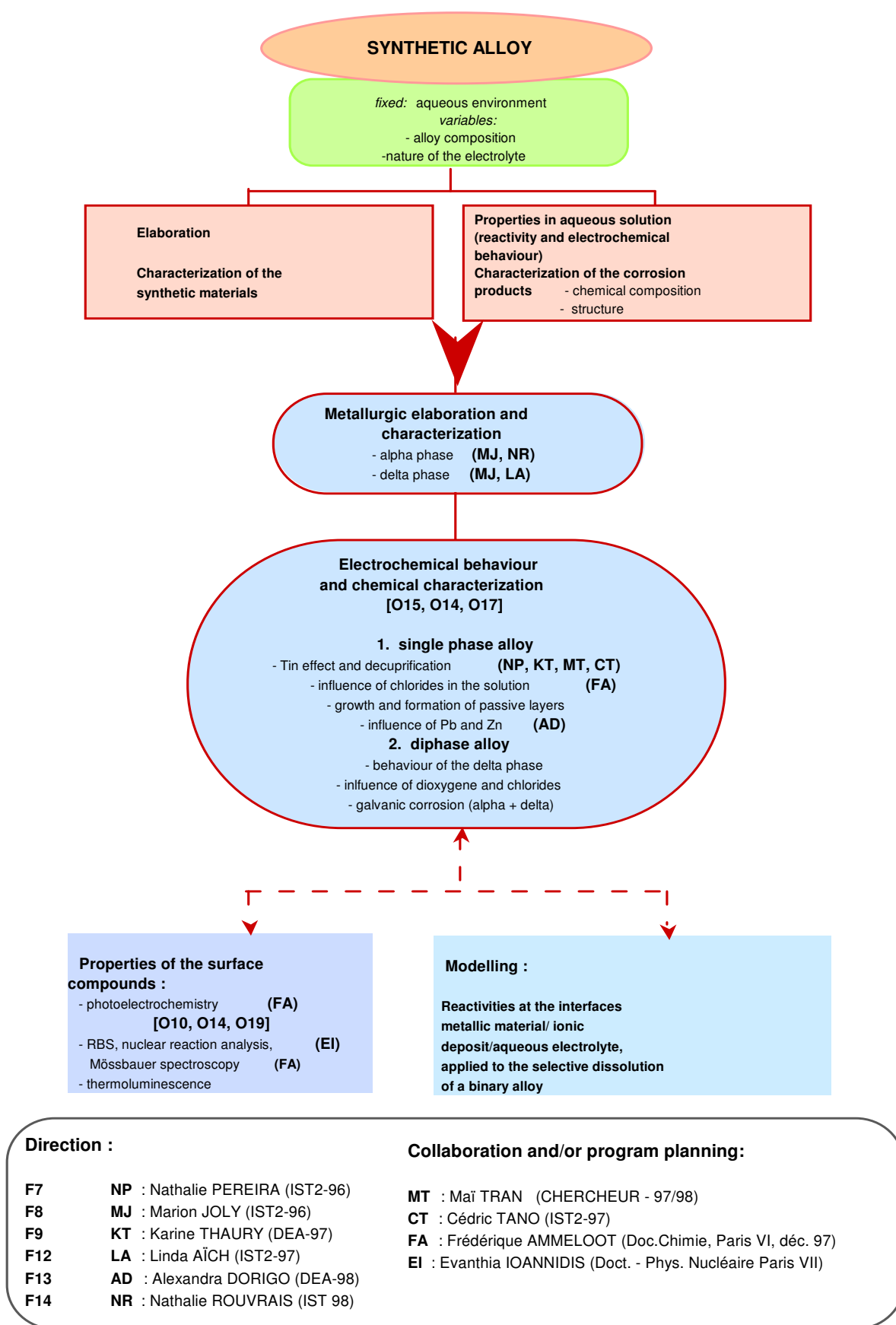


figure 9 : programmation générale de la recherche : axe matériaux de synthèse.

figure 9: research program : synthetic materials axis

Bien que les alliages Cu-Sn soient un des premiers alliages connus, leur caractérisation structurale n'a pas fait l'objet d'études poussées⁵. Ceci peut en partie s'expliquer par la complexité du diagramme Cu-Sn qui n'a été résolu que vers la fin des années 1940. Le diagramme d'équilibre n'est d'ailleurs pas applicable aux cas industriels réels.

Seules les deux principales phases des bronzes sont considérées : la phase alpha (la solution solide de cuivre) et la phase delta (de formule chimique proposée Cu_3Sn : système cF $\overline{4}$ 3m), métastable à l'ambiante mais en fait couramment observée même après plusieurs milliers d'année de vieillissement à cette température.

Ces travaux ont fait l'objet des stages d'Ingénieur Sciences et Techniques de Marion JOLY [F8], Linda AÏCH [F12] et Nathalie ROUVRAIS [F14] sous ma direction.

Les principaux résultats obtenus sont :

1° mise au point du processus d'élaboration d'alliage de grande pureté (>99,99 %m) et de teneurs en Sn contrôlées à $\pm 0,01\%$ près. Ce processus comprend les étapes suivantes : fusion sous vide secondaire par lévitation dans un creuset à secteur (four à induction), trempe, recuit d'homogénéisation, laminage à chaud et recuit ;

2° la phase alpha obéit à la loi de Végard (figure 10). Ce comportement est caractéristique d'une solution métallique pseudo idéale. Cependant, les volumes atomiques métalliques du cuivre et de l'étain sont théoriquement trop différents entre eux pour obéir aux conditions de la loi de Végard. Comment sont situés les atomes d'étain dans la maille du cuivre, comment s'effectue l'accommodation volumique et la déformation du réseau ?

3° mise au point des conditions expérimentales adaptées à la formation d'un couple de diffusion Cu/Cu-Sn, apte à servir d'échantillons pour les observations en microscopie en transmission ;

4° obtention de la phase delta pure : phase fragile dont le domaine d'existence thermodynamique est fortement limitée en composition ($32,3 < \text{Sn} < 32,7 \text{ \%m}$) et en température ($350^\circ\text{C} < T < 590^\circ\text{C}$), et caractérisation des paramètres cristallins ($a = 17,95 \pm 0,2 \text{ \AA}$, confirmant une des formules chimiques théoriques proposées dans la littérature $\text{Cu}_{327,92}\text{Sn}_{88,08}$ (fiche ASTM 30-511) de structure similaire à la phase gamma des laitons).

Les échantillons adaptés à notre problématique de recherche sont disponibles. Les facteurs composition et état métallurgique sont maîtrisés, bien que la caractérisation structurale des phases reste à approfondir (points 2° et 3°).

⁵ Comme la plupart des études sont antérieures à la 2^{de} guerre mondiale, une recherche bibliographique importante - un travail d'archive - reste nécessaire. Cependant même dans la « bible » de la métallurgie des alliages Cu-Sn (Chill-cast tin bronzes de Hanson et Pell-Walpole, datant de 1951), il n'est fait aucune mention précise concernant l'évolution du paramètre de maille.

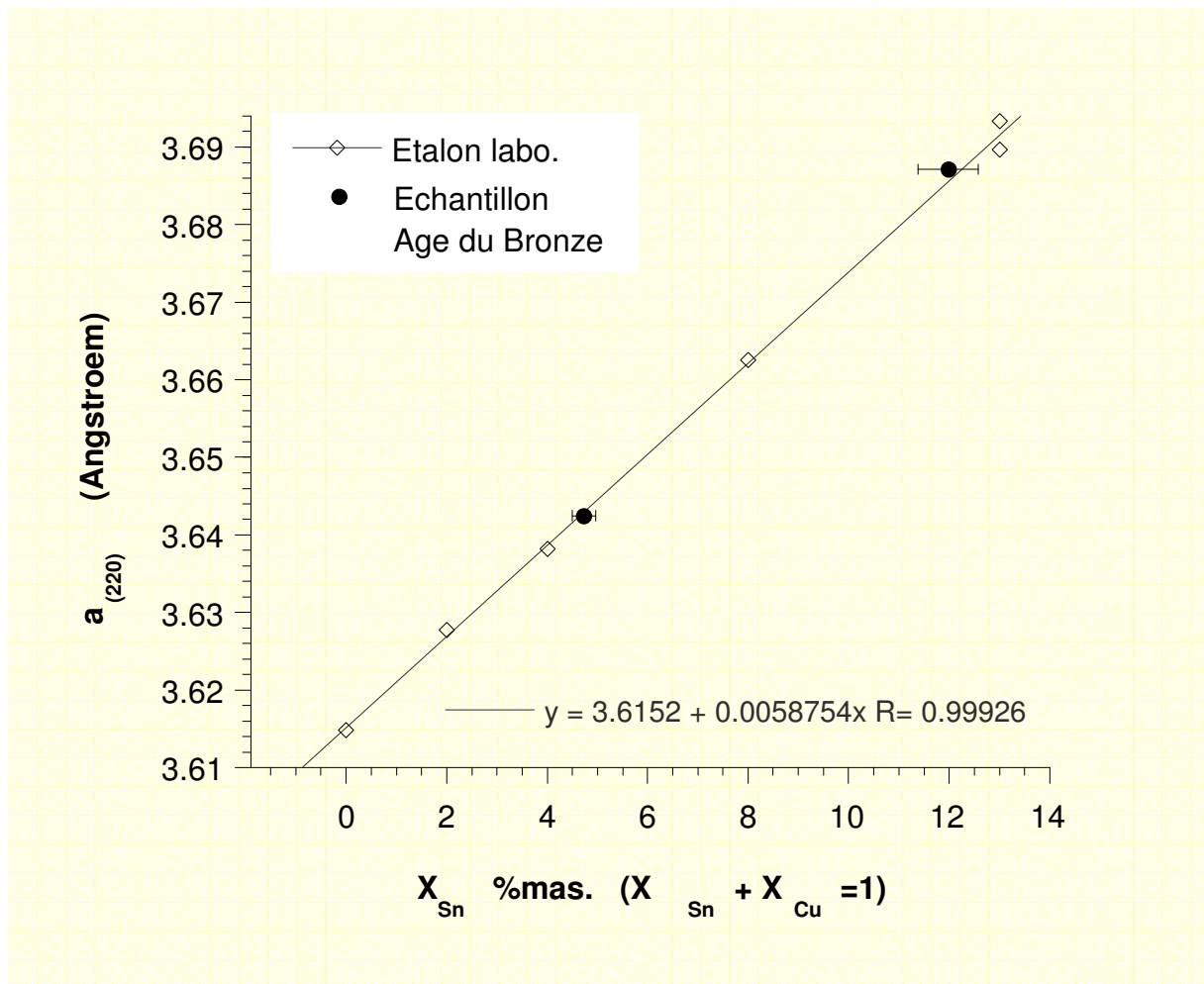


Figure 10 : variation du paramètre de maille de la solution solide alpha des bronzes en fonction de la fraction massique en étain dans l'alliage Cu-Sn (les points en noir correspondent à des échantillons archéologiques de l'Age du Bronze moyen).

Figure 10: Tin fraction of the alloy versus lattice parameter of the alpha phase of bronzes (black points are archaeological artefacts (middle Bronze Age))

b) Etudes des propriétés (réactivité en milieu aqueux)

L'objectif est d'établir le mécanisme de la formation des couches de corrosion et de modéliser le comportement des alliages Cu-Sn.

Engagée depuis 1996, cette partie de la recherche se limite actuellement à l'étude du comportement de la solution solide alpha (Cu-Sn monophasé), dans le cas de la formation de couches passives (structure type I). La programmation globale de la recherche comporte les points suivants :

- 1° mise en évidence et étude du processus de décuprification;
- 2° relations entre la teneur en étain de la phase alpha, le potentiel appliqué, la nature de la (des) couche(s) de surface et le temps;
- 3° effet des constituants de la solution électrolytique et plus spécifiquement le rôle des anions chlorure.

Le point 1° a fait l'objet des stages de Nathalie PEREIRA [F7] et de DEA de Karine THAURY [F8], au Laboratoire d'études de la corrosion. J'ai assuré la programmation de la recherche et la plus grande

part de l'encadrement de ces deux stages.

A partir des résultats précédents sur les matériaux anciens, les paramètres d'études fixés ont été la teneur en étain de l'alliage (13 %m) et la nature de la solution (Na_2SO_4 0,01M). Cette teneur en étain a été choisie afin d'observer au mieux les variations de composition entre l'alliage et la couche de surface. La solution retenue permet de se placer dans un milieu aqueux de pH proche de la neutralité et globalement représentatif de conditions moyennement agressives. Des méthodes électrochimiques (voltampérométrie et courbes chronoampérométriques) et de caractérisation de surface (MEB, EDSX et spectrométrie infrarouge) ont été employées. Le comportement électrochimique de l'alliage a été également étudié par comparaison avec ceux des éléments constitutifs purs (le cuivre et l'étain).

Ces résultats ont fait l'objet de la publication [O15] qui est jointe dans l'Annexe II. Nous ne reprenons ici que les principaux résultats. La formation d'une couche protectrice de surface dès les premières minutes d'immersion, en circuit ouvert et sur un large domaine de valeurs de potentiel anodique, est clairement mise en évidence. Bien que le comportement du bronze durant les premières heures d'immersion soit apparemment proche de celui du cuivre, la réaction de dissolution est cependant fortement influencée par la présence de l'étain dans l'alliage. Notamment, en milieu sulfate, le pic d'oxydation observé à temps court d'immersion (quelques heures) est étroitement corrélé à une réaction irréversible de l'étain oxydé de surface [O15]. Une relation entre le potentiel en circuit ouvert et la densité de courant du pic anodique a été clairement mise en évidence (figure 11a).

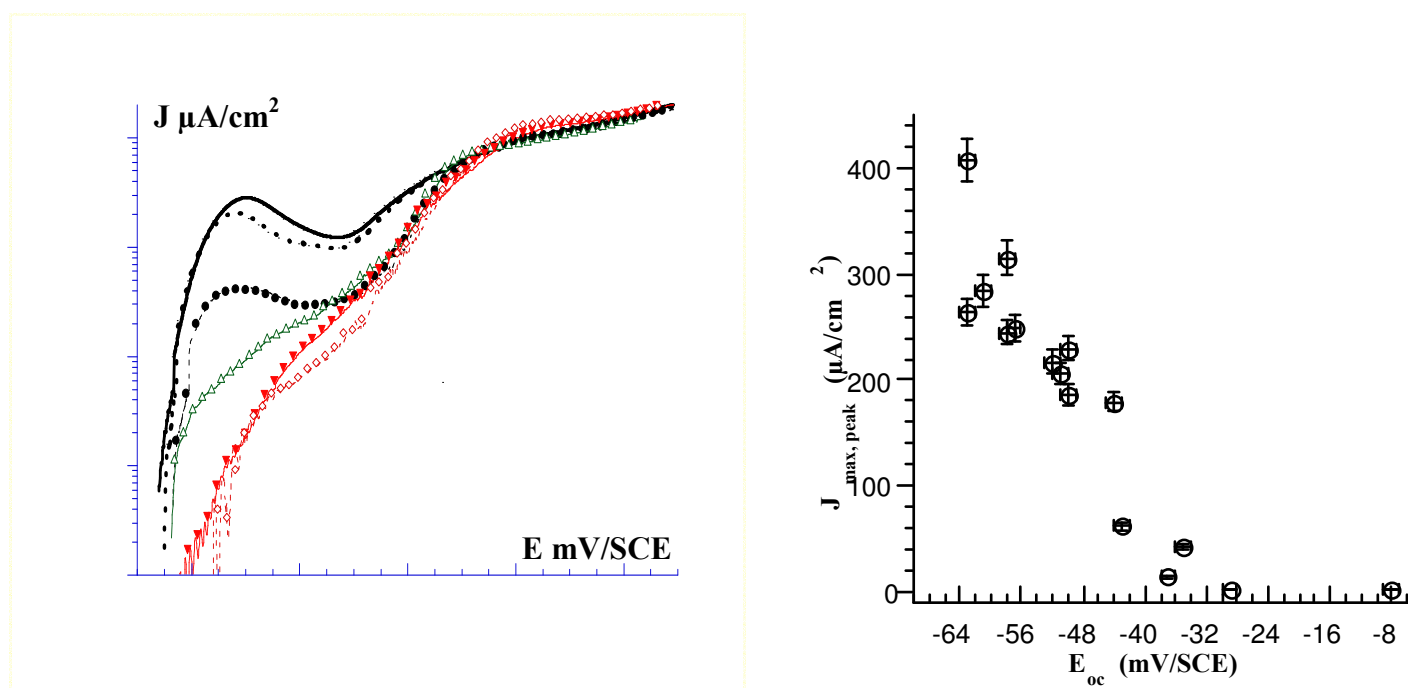


figure 11a : Cu-13Sn (%m.) en milieu aqueux Na_2SO_4 (0.01M) (RDE 1000 rpm)

à gauche) Courbes de polarisation anodique pour différentes valeurs de E_{oc}

(B à E : temps d'immersion croissants)

à droite) Relation entre les densités de courant du pic anodique ($J_{\text{max,peak}}$) et E_{oc} .

figure 11a : Cu-13Sn (w%) in Na_2SO_4 (0.01M) aqueous solution (RDE 1000 rpm).

left) Anodic Polarization curves for different values of E_{oc} (from B to E : increasing immersion time)

right) Relation between the current densities of the anodic peak ($J_{\text{max,peak}}$) and E_{oc} .

Le processus de formation de la couche de surface s'apparente à celui d'une oxydation interne de l'alliage. La teneur en cuivre dans la couche est globalement constante à l'intérieur de la couche (figure 5). Les structures obtenues sur les bronzes de synthèse sont comparables à celles des structure de type I des

bronzes archéologiques (cf figure 5, [O14]). Par ailleurs, les valeurs des densités de courant à l'état stationnaire et l'épaisseur des couches de corrosion sont fonction de la polarisation anodique appliquée (figures 11 b).

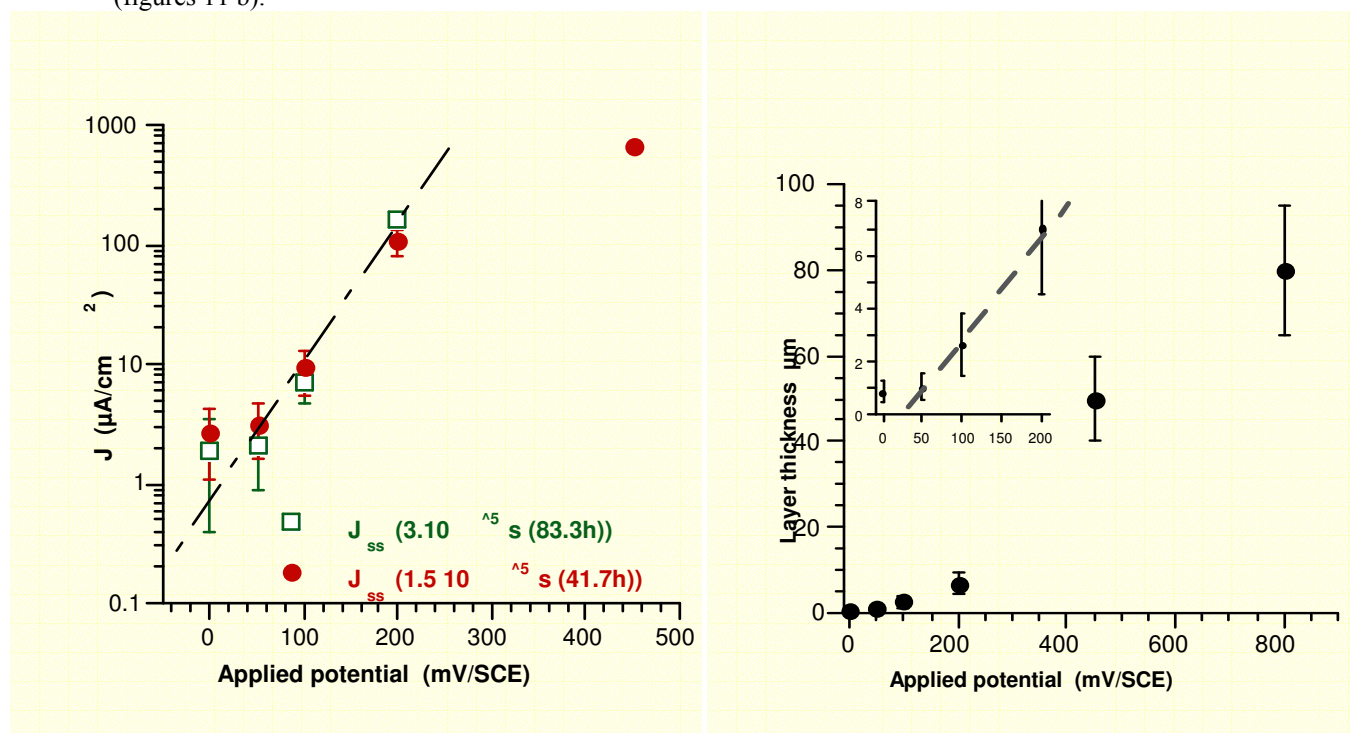


figure 11b : Densité de courant à l'état quasi-stationnaire (**à gauche**), et épaisseur de la couche barrière (couche passive) (**à droite**), en fonction du potentiel appliqué. Cu-13Sn (%m.) en milieu aqueux Na_2SO_4 (0.01M) (RDE 1000 rpm) immergé initialement 1 heure en circuit ouvert, d'après [O15].

figure 11b : Anodic current densities (**left**) and Thickness of the protective layer (**right**) as a function of the applied potentiostatic regulation. Cu-13Sn (wt%) RDE (1000rpm) in Na_2SO_4 (0.01M) aqueous solution, initially immersed 1 hour at open circuit potential, from [O15].

Le premier point du modèle phénoménologique, établi précédemment à partir des travaux sur les matériaux anciens, est vérifié : la corrosion des alliages Cu-Sn procède d'un phénomène de décuprification. Le taux de décuprification (calculé à partir des rapports atomiques Cu/Sn) est fonction du temps d'immersion et du potentiel de polarisation, et ce processus s'apparente à un cas *classique* de couche passive observée sur des matériaux plus usuels (Fe-Cr, Ni-Ti ...). Le point 1° est donc en cours d'achèvement. Les deux autres points sont du domaine des développements et projets (cf § III), même si des travaux préliminaires ont déjà été effectués.

c) caractérisation des couches de surface

Un élément essentiel pour comprendre les mécanismes de formation et les propriétés des couches de surface est de comprendre leur nature chimique d'une part et structurale d'autre part. Il est nécessaire tout d'abord pour quantifier la décuprification (et la cinétique de dissolution) et aussi, pour effectuer un «bilan matière» aux interfaces alliage/couche ionique/électrolyte.

Les premiers travaux sur un bronze de synthèse Cu13Sn [O14, O15] ont permis de montrer que les composés de surface sont, tout comme les couches «naturelles», de nature amorphe ou peu cristallisée. Ces composés sont complexes et n'ont pas de références connues. Ils ne sont pas identifiables par les méthodes usuelles (diffraction des rayons X et spectrométrie infra-rouge). L'hypothèse formulée est qu'il s'agit de composés de type oxy-hydroxydes d'étain nanocristallins dans lesquels viennent s'incorporer des anions

issus de l'électrolyte (sulfates, chlorures, carbonates ...), et des composés du cuivre I ou II.

Dans le cadre d'une collaboration au cours du travail de thèse de Frédérique AMMELOOT soutenue en 1997, des travaux complémentaires ont été effectués, par spectroscopie Mössbauer de l'étain, par Pr. Béatrice HANNOYER (LASTSM - Université de Rouen), sur des échantillons Cu-13Sn en milieu NaCl et en absence ou en présence de BTA.

Aussi, dans ce contexte, une étude complémentaire sur le comportement de l'étain pur en milieu sulfate de sodium a été effectuée. Il s'agit d'une collaboration avec le Dr Maï TRAN. La finalité de cette recherche est de mieux cerner les processus d'oxydation de l'étain et de préciser la nature des espèces formées à la surface, en absence de cuivre, en fonction du potentiel appliquée. Les identifications de surface par ESCA, actuellement en cours permettraient d'obtenir des données étalons sur les espèces SnII et SnIV en présence. Les résultats vont aussi dans le sens de composés de l'étain présents sous une forme d'oxyde hydraté. Mais du fait de la superposition des énergies de transition des ions stanneux et stanniques, des informations plus précises sont difficiles à obtenir. Ce travail devrait s'achever en 1999.

Une autre collaboration a été engagée dans le cadre du travail de Doctorat en physique nucléaire de Mle Evanthia IOANNIDIS, au Laboratoire de Recherche des Musées de France, pour caractériser les surfaces artificiellement corrodées par spectrométrie d'ions par effet de rétrodiffusion Rutherford (RBS : Rutherford Back Scattering) et par réactions nucléaires (NRA : Nuclear Reaction Analysis). Les premiers résultats confirment le processus de décuprification et permettent par une autre méthode que l'EDSX de quantifier ce phénomène en fonction du temps d'immersion et du potentiel appliqué. Ce travail devrait également s'achever en 1999.

Par ailleurs, l'hypothèse d'un comportement semi-conducteur complexe des couches de surface semble vérifiée. Des études photoélectrochimiques sur les couches de surface d'un bronze (en électrode statique) ont été conduites afin de tester cette hypothèse et de caractériser plus précisément leurs propriétés. Ces travaux ont été effectués dans le cadre de la thèse de F. AMMELOOT. Il s'agit d'une application de son étude sur le comportement du cuivre pur en milieu NaCl, au cas d'un alliage Cu-13Sn [O10, O19]. Les résultats montrent que les oxydes cuivreux et stanniques sont présents simultanément dans la couche de surface après des temps d'immersion de quelques heures (2 à 6 heures). Pour des temps d'immersion plus longs (48h), l'oxyde d'étain est recouvert par l'oxyde cuivreux. Les méthodes photoélectrochimiques semblent également intéressantes pour suivre in-situ la croissance des couches d'oxydes. Des travaux complémentaires effectués par F. AMMELOOT sont en cours sous la direction du Dr E. SUTTER (Université de Versailles-Saint Quentin).

II.3 Applications

II.3.1 Application pour l'archéométrie

a) Paramètre de maille : étalon interne de la composition des alliages Cu-Sn monophasés

Il a été démontré précédemment que le paramètre de la maille de la solution solide Cu-Sn (phase alpha) croît linéairement avec la teneur en étain (loi de Vegard, figure 6). Relativement simple sur le plan théorique, un tel résultat constitue une application intéressante pour la caractérisation des bronzes anciens. Il illustre parfaitement le type de retombées ponctuelles de nos travaux.

Dans un bon nombre de cas, il est en effet impossible d'effectuer des prélèvements sur des pièces archéologiques. Il est par conséquent difficile de déterminer la composition de l'alliage sain. Les principales techniques non-destructrices, à la disposition des chercheurs soumis à de tels impératifs, est la fluorescence X (EDSX voire PIXE) ou la diffraction des rayons X, appliquées à une surface polie, restreinte, des objets.

La fluorescence X dans de telles conditions est une technique peu sensible et limitée en détection. Elle nécessite l'existence d'étalons complexes puisque, outre les deux éléments de constitution que sont le cuivre et l'étain, les bronzes anciens peuvent aussi contenir fréquemment du plomb (non miscible dans l'alliage et donc sans effet sur la matrice) ou des impuretés telles que l'arsenic ou le nickel pour n'en citer que quelques unes.

La droite de la figure 6 constitue un étalon simple de la teneur cuivre-étain du bronze. Par une simple analyse de diffraction X de la raie aux grands angles (022) sur la surface du bronze (après polissage de surface), la proportion des deux éléments de base Cu/Sn peut être déterminée de façon précise. On peut, ensuite, si nécessaire, compléter ce résultat par une analyse en fluorescence X, en possédant ainsi un étalonnage interne donné par la proportion relative Cu/Sn.

Pour illustrer ceci, deux échantillons archéologiques de l'Age du Bronze, de composition connue [P3], ont été étudiés par diffraction X (raie (022)). Les points correspondants aux bronzes anciens (figure 6) se superposent bien à la courbe expérimentale. La courbe de la figure 6 peut être utilisée comme courbe d'étalonnage par les laboratoires d'archéométrie ou de musée. Après quelques expérimentations complémentaires, cette étude devrait être publiée dans une des principales revues d'archéométrie.

b) critère d'authentification

Lors de la présentation des principes généraux et des spécificités des matériaux métalliques (§I.1), l'importance de connaître le matériau actuel a été soulignée comme étant un élément clé pour toute étude des matériaux du patrimoine. Il a été établi que la compréhension des processus d'altération permet de considérer la corrosion comme un élément de connaissance fondamentale. Notamment, il a été montré précédemment (figure 3b) l'existence d'une étroite relation entre la composition des patines et celle des composés terreux adhérents à la surface [O11]. La patine noble (couche passive de type I) porte l'empreinte de l'environnement corrosif. En conséquence, elle est un important critère d'authentification, nécessaire bien que non suffisant.

II.3.2 Comportement à la corrosion : diagnostic des états d'altération

a) Bronzes exposés à la corrosion atmosphérique

Une première application a porté sur l'expertise de l'état d'altération de bronzes de plein-air de Rodin [P2]. Un modèle phénoménologique a été proposé pour rendre compte des différents états de surface. Ces derniers sont en étroite relation avec les conditions d'exposition comme le montre la figure 12 et un modèle phénoménologique reprenant les principaux points développés pour les bronzes archéologiques a permis de rendre compte de mes résultats expérimentaux et de ceux de la littérature [O5]. Mes travaux sur le diagnostic des altérations des bronzes de plein air ont été récompensés [D2].

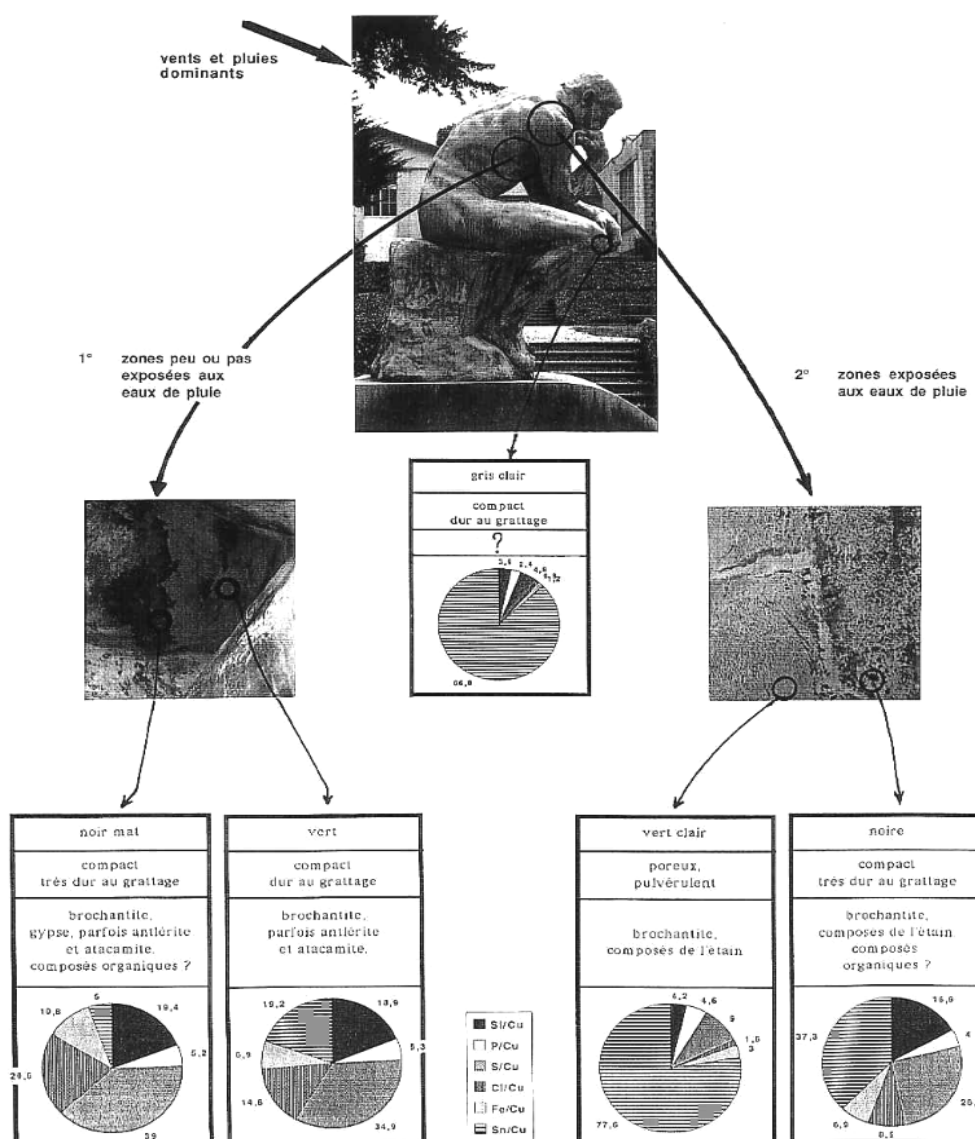


figure 12 : Comparaison entre les principales altérations de surface des bronzes exposés en atmosphère urbaine (d'après [P2])

figure 12 : Comparison between the main types of corroded surfaces of the outdoor bronzes exposed in urban areas (from [P2]).

b) Dégradation des objets en plomb dans les musées

Le protocole mis au point pour les bronzes a été transposé à l'étude de l'altération d'objets anciens en plomb. Cela a été effectué dans le cadre du contrat [R2], pour lequel j'ai assuré la programmation et l'encadrement de la recherche conduite par le Dr Aziz HARCH [F4, O4a, O4b]. Il s'avère ainsi que la méthodologie pourrait être appliquée à un grand nombre de matériaux métalliques anciens, bronzes ternaires ou quaternaires (Cu-Sn-Pb-Zn), aux objets ferreux (fontes découvertes en milieu marin) ou aux alliages utilisés dans l'art moderne (alliage à mémoire de forme, alliages Mg-Al-Zn...), et peut-être aussi aux matériaux amorphes tels que les verres ou les émaux.

c) Alliages modernes et «anciens» : similarité de comportement

Une autre application a permis de montrer que le comportement électrochimique en milieu aqueux des matériaux de synthèse est similaire à celui des alliages «anciens». Ce point a fait l'objet du stage de DEA d'Alexandra DORIGO [F13] dans le cadre du programme Européen IMMACO [R3]. La comparaison de matériaux archéologiques avec des échantillons de synthèse a été effectuée selon une approche électrochimique classique, à partir du tracé des courbes anodiques courant-tension, des mesures de spectrométrie d'impédance en courant alternatif et de la mesure de résistance de polarisation obtenues par tracé E-J au voisinage du potentiel de circuit ouvert. Deux résultats marquants sont à noter :

1° les patines naturelles se comportent comme une surface bloquante voire passive, comparable à celle des échantillons de synthèse artificiellement corrodés;

2° le comportement à la corrosion des alliages Cu-Sn «anciens», non altérés, est comparable à celui des bronzes de synthèse.

Ces résultats mettent clairement en évidence que le comportement majeur du bronze est étroitement lié à la présence de l'étain dans la matrice alpha. Ils permettent aussi de considérer les alliages de synthèse Cu-Sn comme des échantillons représentatifs des alliages Cu-Sn «anciens», malgré la différence de composition en ce qui concerne le cortège d'impuretés souvent en teneur non négligeable.

II.3.3 Caractérisation et propriétés des couches de surface - application en conservation-restauration

a) Eprouvettes témoins reproductibles

Un des problèmes majeurs rencontrés en conservation-restauration est l'absence d'échantillons suffisamment comparables, du fait de l'unicité des matériaux du patrimoine - §I.1). Ceci est un réel handicap pour tester l'efficacité de traitements curatifs (stabilisation (déchloration), nettoyage, consolidation) ou préventifs (inhibition, protection) ... Il n'est pas rare que, d'une publication à l'autre, les résultats diffèrent grandement. Cela est dû pour une grande part à l'absence de connaissance fondamentale de l'état actuel (alliage sain et couches de corrosion). Aussi, l'élaboration d'éprouvettes reproductibles et de comportement rigoureusement défini, comparable à celui des matériaux anciens, sont primordiales pour le développement des connaissances.

Deux sortes d'éprouvettes sont nécessaires :

Eprouvette de structure type I :

Comme il a été déjà mentionné au début de ce mémoire (cf figure 2), les travaux conduits sur la décuprification [O14, O15] montrent que les structures artificiellement corrodées sur des bronzes de synthèse sont proches des patines des bronzes anciens. La voie consistant à obtenir des éprouvettes témoins de type I est désormais ouverte.

Eprouvette de structure type II :

Rappelons que cette structure est définie par deux caractéristiques : un enrichissement en anions chlorure dans la zone interne de corrosion, au contact de l'alliage, et une couche d'oxyde cuivreux. Ces cas sont des *états à risque*, susceptibles d'évoluer selon le processus de la maladie du bronze.

Une étude sur le cuivre pur visant à développer des éprouvettes reproductibles permettant de tester les solutions de déchloration (avec ou sans BTA) employées en conservation a été conduite en collaboration avec Marie-Anne LOEPPER-ATTIA, de l'Institut de Restauration et de Recherche en Archéologie et Paléoméallurgie [O17]. Ce travail, conduit a permis de définir un protocole pour obtenir aisément un dépôt épais (quelques micromètres) de chlorure cuivreux à partir d'une solution aqueuse de chlorure cuivrique. L'existence de plusieurs couches de CuCl (figure 13a) a été mise en évidence. De plus, le film Cu-BTA a pu être clairement identifié et observé par microscopie (figure 13b).

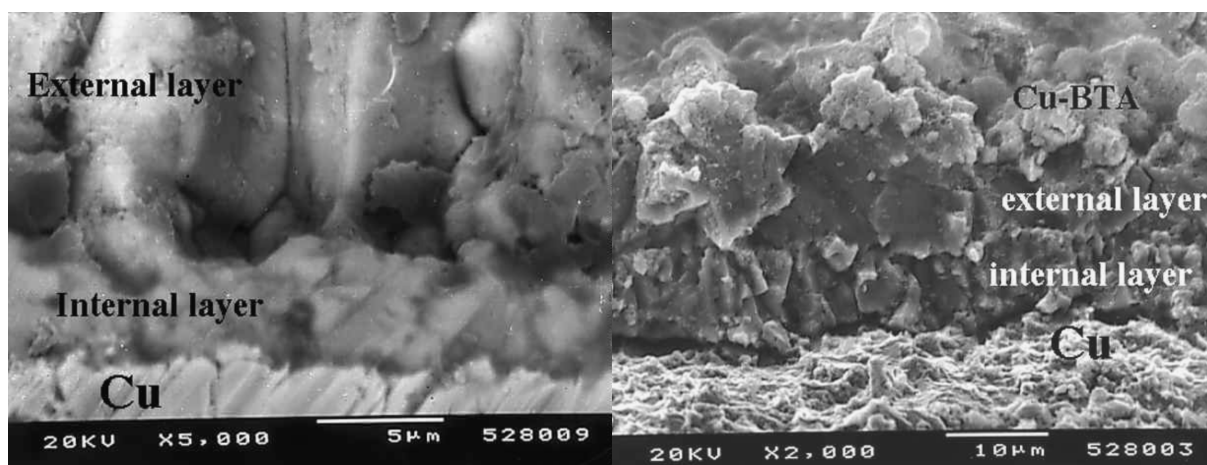


figure 13a : observation MEB - (d'après [O17])

A gauche) couches de CuCl artificiellement formé par corrosion d'une plaque de cuivre.

A droite) après plusieurs jours d'immersion dans une solution 0,25 M BTA

figure 13a : SEImage, transversal section. From [O17]

Left) CuCl layers on copper substrate, artificially corroded.

Right) after several days in solution with 0.25M BTA.

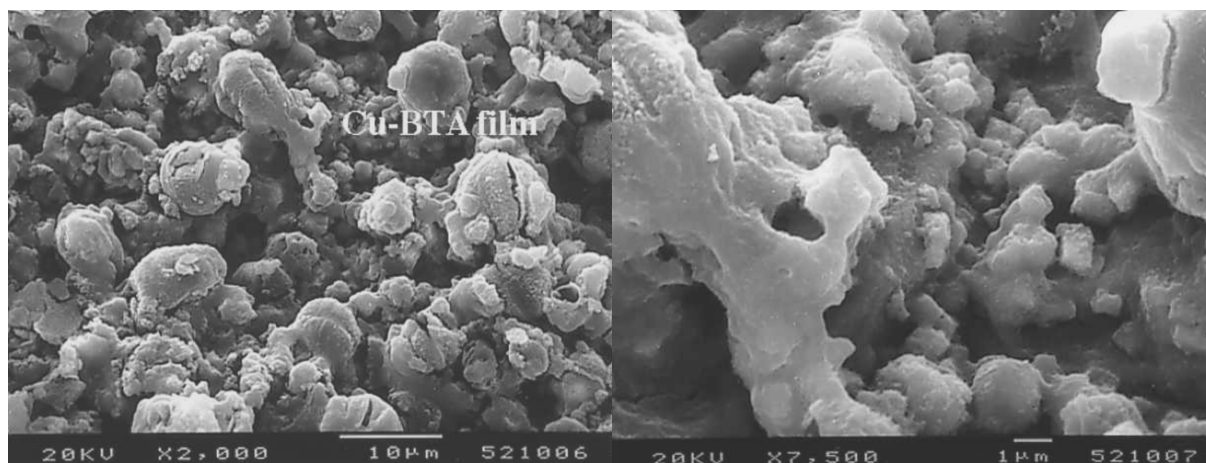


figure 13b : Observation MEB (d'après [O17])
A gauche) film Cu-BTA formé par réaction de couches de CuCl dans une solution aqueuse 0,25 M BTA après plusieurs jours d'immersion **A droite)** détail de la surface.

figure 13b : SEImage From [O17]
Left): Cu-BTA film obtained by reaction of CuCl layer after several days immersion in aqueous solution with 0.25M BTA.
Right) detail of the surface.

Au contact du cuivre, la couche interne de CuCl est probablement la conséquence d'un processus de corrosion interne du substrat qui se met en place durant les premières heures d'immersion. La couche externe pourrait résulter d'un processus de type "germination et croissance". De plus, l'épaisseur de la couche interne ne paraît pas dépendre de la concentration en ions cuivriques dans la solution ni de la valeur du pH de la solution.

Ces résultats permettent maintenant d'envisager la fabrication d'un «sandwich» métal/CuCl/oxyde cuivreux. Il sera auparavant nécessaire de caractériser plus précisément le processus de formation des couches de corrosion non seulement sur le cuivre pur mais aussi sur les alliages Cu-Sn monophasés.

b) Surface originelle et propriétés des oxydes semi-conducteurs

Une notion importante en conservation-restauration est celle de la surface originelle (ou à l'abandon - cf figure 1, § I.1). Elle conditionne dans un grand nombre de cas, la lecture du document matériel et donc principalement les traitements de nettoyage et/ou de consolidation.

Dans le cas de structure de type II, j'ai formulé l'hypothèse que la présence de chlorures associée à celle de l'oxyde cuivreux (structure de type II) traduisait une formation de couches sous contrôle diffusionnel d'espèces anioniques. En conséquence, du point de vue des propriétés physico-chimiques, la couche d'oxyde cuivreux devrait posséder un comportement semi-conducteur de type-n.

J'ai eu récemment la chance de travailler sur un échantillon du rouleau de Qumrân dans le cadre d'une collaboration avec Régis BERTHOLON (EdF-Valecra et IRRAP). Il s'agit de l'unique rouleau de la mer Morte en cuivre. Datant du début de l'ère chrétienne, ce document de plus d'un mètre de longueur sur 20 cm de hauteur présente un texte écrit en hébreu consistant en une liste de cachettes d'objets de valeurs. Complètement minéralisé, il présente une stratification de produits de corrosion caractéristique d'une corrosion atmosphérique en milieu marin avec une couche externe d'hydroxychlorures de cuivre et une

couche externe d'oxyde cuivreux. L'intérieur de la plaque correspond à couche interne d'oxyde cuivreux de 500 μm d'épaisseur, associée à des ions chlorure. Aussi, afin de vérifier l'hypothèse précédente, une étude du comportement photoélectrochimique de la couche interne a été effectuée [O16]. Les résultats montrent que la réponse spectrale de cette couche est caractéristique d'un semi-conducteur de type n (figure 14). Outre ce résultat important (oxyde cuivreux de type n formé par corrosion atmosphérique, en présence de chlorures), j'ai pu montrer que la surface originelle a une réalité matérielle qui se traduit par des variations de propriétés physiques (dureté, cristallinité, conductivité) et chimiques (composition élémentaire), de part et d'autre de cette surface, entre la couche interne et la couche externe.

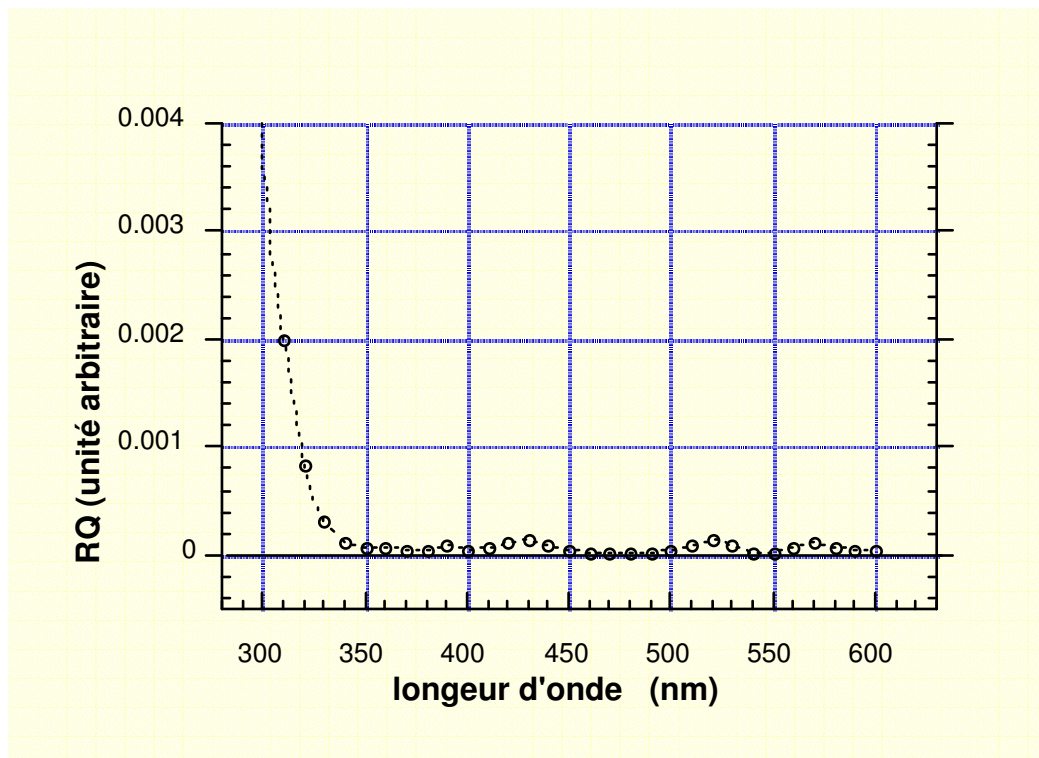


figure 14: Réponse spectrale du photocourant de la couche d'oxyde interne du Rouleau de cuivre de Qumrân (RQ : rendement quantique) - échantillon du segment N°22. [O16]

figure 14 : Spectral response of the internal oxide layer of the Qumrân's scroll (RQ : Quantum efficiency). Sample of the segment N° 22 [O16].

III Projets et développements

III.1 Publications engagées ou prévues à cours terme

Les travaux qui feront l'objet d'une publication courant 1999-2000 sont:

Matériaux anciens

- Publication sur l'évolution du paramètre de maille de la solution solide alpha en fonction de la teneur en étain et son application en archéométrie.
- Publication, en relation avec le groupe Valectra-EdF et le Laboratoire d'Electrochimie et Chimie de solides inorganiques (Université de Versailles) sur les propriétés du Cu_2O formé naturellement par corrosion du cuivre en milieu atmosphérique salin, dans le cas du rouleau de Qumran. Une étude complémentaire est auparavant envisagée, par EBIC (courant induit par faisceau d'électrons), afin de conforter, par une méthode autre que la photoélectrochimie, la présence d'une jonction p-n à l'interface des couches oxyde interne/ oxyde externe - propriétés qui pourraient être en étroite connexion avec les problèmes de la «maladie du bronze».
- Publication sur les structures et la composition des couches de corrosion des alliages biphasés ($\text{Sn} > 10\text{-}14\%$ massique).

Alliages de synthèse

- Synthèse des travaux sur la décuprification, associant les résultats obtenus sur le comportement électrochimique et la nature des couches (caractérisation microstructurale et composition), et une comparaison avec le comportement à la corrosion de matériaux archéologiques.
- Publication sur le comportement électrochimique de l'étain en milieu Na_2SO_4 0.01M et la caractérisation des produits de surface (collaboration avec Dr MAÏ TRAN).
- Publication sur la caractérisation des composés de surface par méthode RBS et par réactions nucléaires (travail de Doctorat en physique nucléaire de Mlle Evanthia IOANNIDOU, au Laboratoire de Recherche des Musées de France).

III.2 Développements et projets à plus long terme

Bien que les sujets soient très vastes, complexes et interdisciplinaires, il est important d'avancer dans cette discipline des matériaux du patrimoine en rattachant en orientant chaque étude en fonction de la programmation générale - le grand cadre de travail que nous avons tenté de présenter au chapitre précédent.

L'esprit de la recherche doit rester le même. Celui d'approfondir la connaissance de chaque sujet mais en ne perdant pas de vue l'aspect global du problème. C'est à dire avancer conjointement les pions sur les deux axes de recherche «matériaux anciens» et «matériaux de synthèse».

Des résultats précédents, il apparaît que le phénomène de décuprification est un point clé désormais acquis. Aussi en relation avec les finalités rappelées ci-dessus, le développement des travaux va s'articuler à partir de ce résultat majeur. Cela concerne donc tout autant la caractérisation des patines de bronzes anciens que l'investigation du comportement des alliages et l'étude des propriétés des couches de surface à partir de matériaux de synthèse artificiellement corrodés. Dans tous les cas, le travail de recherche doit maintenant s'orienter vers un «affinage» du modèle standard. L'approche doit toujours obligatoirement intégrer des méthodes de caractérisation du comportement électrochimique (méthodes stationnaires (voltampérométrie et transitoires (impédance AC et EHD) et des méthodes de caractérisation structurale et de composition des matériaux. Pour ce dernier point, des techniques conventionnelles doivent être employées pour cerner plus finement la nature des composés de surface. Aussi des méthodes comme le TEM, HREM, EELS ..., jamais encore appliquées à ce type de matériaux, doivent être mise en œuvre.

III.2.1 Axe 1° : bronzes anciens

Il s'agit d'accroître notre connaissance des structures de corrosion des bronzes anciens. L'objectif est ici de définir un cadre de compréhension générale des états de surface et des structures (identification et classification, terminologie, mise en évidence d'invariants de structure ou de composition). Le développement des travaux doit s'attacher à dégager l'influence d'un environnement ou d'un traitement de surface particulier, et aussi l'effet des éléments d'alliage. Les grandes orientations sont les suivantes :

a) étude de matériaux présentant des états de corrosion particuliers («patine de feu», corrosion en milieu organique (tombe, latrine...), corrosion en milieu anaérobie (tourbe, marais...) ou des traitements de surface (étamage, patination...).

b) effets des éléments d'addition majeurs (Pb et Zn), sur les alliages Cu-Sn. et, idem pour certains éléments mineurs, comme Ni, As et Sb, éléments, souvent présents dans les bronzes anciens à des teneurs supérieures à 0,5% massique.

c) regard sur les alliages Cu-As (alliage de l'âge du Bronze) et Cu-Al (alliage de ce siècle) où, du fait des propriétés des oxydes d'arsenic et d'aluminium, le phénomène de décuprification devrait être observé.

III.2.2. Axe 2° : matériaux de synthèse

Il s'agit de poursuivre l'investigation du processus de décuprification et de caractériser le comportement et les mécanismes de formation des structures de corrosion de type I (couche passive) et de type II (couche avec chlorures). L'ambition est ici de susciter, au niveau international, l'intérêt des équipes de recherche sur le matériau Cu-Sn, matériau "d'école" pour l'étude des mécanismes de formation des couches passives. On distinguera :

a) alliage monphasé :

- étude des processus de formation des couches et de leurs propriétés

Cette étude visera à cerner le rôle des principaux paramètres suivants : teneur en étain de l'alliage, potentiel anodique appliqué, temps d'immersion, composition de l'électrolyte (milieu aéré ou désaéré, anions en solution, chlorure notamment).

L'objectif principal est de caractériser les processus mis en jeu en s'appuyant sur les principaux modèles de croissance des couches passives et, de déterminer leur nature (structure, composition) et leurs propriétés semi-conductrices (par photoélectrochimie notamment). Rappelons que cet aspect fondamental

de mes travaux est d'actualité dans le domaine de la corrosion ; il s'agit de la corrosion sous dépôt, au sens large. La plupart des travaux sur ce sujet porte sur des matériaux dont les films passifs ne dépassent pas la centaine de nanomètres, avec les difficultés que cela engendre pour les caractériser. L'avantage du Cu-Sn est que cet alliage développe une couche "passive" (couche barrière) épaisse, donc plus aisément caractérisable (en épaisseur, en composition...), et dont les états stationnaires « finals » sont connus (bronzes anciens). Aussi vu l'importance de ce programme, l'objectif de mes travaux est aussi d'arriver à intéresser la communauté scientifique pour accroître le nombre de travaux portant sur ce matériau où sur des homologues probables Cu-Si, Cu-Al ou Cu-As.

- **mise au point d'éprouvettes de structure proche, voire comparable, à celle des structures de type II.** Obtenir des éprouvettes de cette nature paraissait illusoire il y a encore peu, mais l'étude récente conduite en collaboration avec l'IRRAP (cf II.3.3 [O17]) a montré la faisabilité d'obtenir un échantillon complexe métal/CuCl/oxyde cuivreux. Les étapes de la recherche devront s'articuler autour des points suivants :

- formation du dépôt de CuCl en s'attachant uniquement à la couche interne; cinétique de croissance (en fonction des paramètres : milieu aéré ou désaéré, agitation de la solution (vitesse de rotation de l'électrode), concentration en ions cuivreux) et propriétés semi-conductrices. L'emploi d'un système d'électrode couplée à une microbalance à quartz (QCMS) en plus des méthodes déjà citées serait pertinent pour ce cas précis.
- formation de la couche d'oxyde cuivreux sur CuCl, par polarisation anodique et/ou par élévation de pH, de comportement semi-conducteur probablement de type n. En effet, rappelons que les piqûrations et les attaques « localisées étendues » (avec présence de chlorures à l'interface métal/couches de corrosion) semblent liées à ce type de comportement semi-conducteur de l'oxyde cuivreux, comme cela a par ailleurs été mis en évidence sur le rouleau de Qumrân par photoélectrochimie [O16].

b) alliage biphasé (phases alpha+delta)

Il s'agira de caractériser :

- le comportement électrochimique à la corrosion de la seconde phase delta pure,
- puis de s'attaquer à l'étude du couplage galvanique entre les phases alpha et delta. Il s'agit plus précisément de déterminer les propriétés de comportement de l'eutectoïde alpha+delta des alliages Cu-Sn⁶. Cette étude sera à corrélérer aux résultats obtenus sur les matériaux anciens biphasés (travaux partiellement effectués, en cours de publication (cf III.1). En milieu aéré, les résultats semblent montrer que la phase alpha est préférentiellement attaquée. La seconde phase (la phase delta), plus noble que la solution solide ne devrait pas modifier fondamentalement le comportement général déjà mis en évidence sur la phase alpha. Elle devrait simplement accentuer les processus d'oxydation et par là-même renforcer la dissolution sélective du cuivre à travers les couches oxydées. Des travaux dans ce sens ont déjà été réalisés aux Etats-Unis (Dr W. Tom CHASE, Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution). Par contre, en milieu désaéré et en présence de chlorures, le processus inverse semble se produire : la phase delta se corrode préférentiellement.

⁶ il existe en effet de nombreux cas de bronzes biphasés où ces deux phases sont présentes (miroirs, cloches, outils...). Les conditions d'élaboration et d'obtention de la phase delta, très difficile à obtenir pure, ont déjà été mises au point lors du stage de L. AÏCH [F12] (cf II.2.2).

III.2.3. Applications

Les développements appliqués de la recherche concernent tout autant l'archéométrie et la conservation.

a) Applications pour l'archéométrie

- **lecture «technologique»** : il s'agit d'apprendre à décoder la corrosion pour lire les informations apportées par la surface d'un vestige métallique. Autrement dit, il faut progressivement parvenir à trouver des éléments permettant de distinguer ce qui résulte d'une évolution "naturelle" de ce qui est induit par un événement purement anthropique ? Par exemple, dans le cas de la patine d'un bronze chinois, quels sont les points clés (éléments chimiques, structures...) qui permettent de décoder la technique de patination à travers la corrosion ...?

- **authentification (datation ?)** des objets archéologiques enfouis : du fait que les patines de Type I se sont formées après un laps de temps relativement court après l'enfouissement (quelques décennies), la patine peut servir de temps origine de l'événement «abandon». Les oxydes d'étain étant des semi-conducteurs à bande interdite relativement importante, par analogie avec les matériaux céramiques la datation serait du domaine du possible. Quelques expérimentations par thermoluminescence donnent des résultats qui semblent aller dans ce sens. Mais ceci suppose la compréhension préalable des propriétés semi-conductrices des couches de surface.

b) Conservation-restauration : mise au point de procédés

- **stabilisation des surfaces réactives** : il s'agit de développer les procédés de stabilisation de la corrosion active (type II du modèle phénoménologique), non seulement à partir des matériaux anciens mais aussi à partir d'échantillons de synthèse et des éprouvettes *sandwichs* ; notamment à partir de méthodes électrochimiques, d'autant plus que les mécanismes à l'électrode seront mieux connus.

- **protection des surfaces** : il s'agit de tester et de mettre au point des systèmes de revêtement (organiques principalement) ou de protection (protection cathodique), en considérant aussi les paramètres d'environnement de stockage ou d'exposition (inhibiteurs volatiles ...).

IV. Autres travaux

IV.1 Comportement à la corrosion des alliages Mg-Al

La principale collaboration de recherche a été conduite avec le laboratoire d'Etude de la Corrosion de l'ENSCP de 1990 à 1996. Elle porte sur le comportement à la corrosion des alliages binaires hyper-légers. Cette recherche s'inscrivait dans le cadre d'un contrat de recherche amorcé en 1989 entre le groupe Pechiney SA et le Laboratoire d'études de la corrosion de l'ENSCP jusqu'au cours de l'année 1991. La recherche a continué jusqu'en 1996.

J'ai assuré, pour une grande part, l'encadrement des stages de DEA (F1, F2 et F3) ainsi que de deux doctorats de Métallurgie Spéciale de l'Université Paris XI (F5 et F6). Mon rôle a été plus spécialement d'assurer l'encadrement en ce qui concerne la partie électrochimique et surtout la partie caractérisation structurale [P6, P8, O9, O13].

Dans le cadre de l'étude des processus de dissolution sélective des alliages binaires, les alliages hyper-légers Mg-Al (densité : 1,8) sont des matériaux qui répondent à des impératifs plus «modernes». La démarche suivie est comparable à celle des alliages Cu-Sn de synthèse précédemment présentée. Ce travail a porté sur l'étude du comportement à la corrosion et de protection du magnésium et des alliages Mg-Al. Les méthodes employées ont été des méthodes électrochimiques (stationnaires et transitoires) et de caractérisation de surface.

Rappelons que longtemps écarté des applications industrielles à cause de son importante réactivité chimique et donc de sa faible résistance à la corrosion, le magnésium s'est trouvé supplanté par l'aluminium. Mais, depuis maintenant plus d'une décennie, à l'heure où les matériaux ultra-légers sont de plus en plus recherchés et où leur utilisation se généralisent rapidement, le magnésium et ses alliages Mg-Al jouent un rôle de plus en plus important dans l'industrie (automobile, armement, aéronautique et espace). En effet, le magnésium est le plus léger des matériaux métalliques employés en métallurgie (densité 1,75). Il permet, à volume égal, un allègement en masse de plus de 25% par rapport aux alliages d'aluminium. Aussi les alliages de magnésium, principalement les alliages Mg-Al, assurant une meilleure tenue à la corrosion constituent une solution élégante au problème de la réactivité du Mg en milieu aqueux. Cependant le comportement à la corrosion de ces matériaux est très mal connu. Ce n'est qu'à la fin des années 1980, que ce sujet a commencé seulement à faire l'objet de recherches conséquentes par à peine une dizaine d'équipes de recherche de la scène internationale.

Le premier travail auquel j'ai participé dès mon intégration au CNRS, concernait le stage de DEA de métallurgie de Tayeb BELJOURDI [F1]. Il s'agissait dans un premier temps d'étudier le comportement à la corrosion de l'alliage AZ91 (9%Al et 1% Zn en masse) et plus particulièrement de mettre en évidence le rôle des traitements thermiques T4 (recuit-traitement d'homogénéisation) et T6 (traitement T4 + traitement de revenu et trempe-traitement de précipitation de la phase bêta). Les conditions d'étude correspondaient à des conditions standards, imposées par l'industriel (milieu Na_2SO_4 10^{-2}M et solution saturée en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de $\text{pH}=10,5$). La confrontation des résultats de caractérisation structurale et de comportement électrochimiques a permis de dégager le rôle prépondérant de la phase β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) et de mettre en

évidence le rôle bénéfique de l'aluminium dans la solution terminale du Mg. Ces travaux se sont poursuivis par l'étude du couplage galvanique entre le Mg, la solution solide terminale et la phase β , via les stages de Guy COHEN [F2] et de Nadi NORREDINE [F3].

Après son service militaire, T. BELDJOUDI a repris le sujet pour effectuer son doctorat (doctorat en Métallurgie Spéciale et Matériaux-Paris XI [F5]), portant sur l'étude du comportement à la corrosion des alliages Mg-Al en milieu neutre Na_2SO_4 . Les résultats ont montré que :

- les processus réactionnels procèdent d'un mécanisme de dissolution sélective du magnésium de l'alliage - l'aluminium joue un rôle protecteur majeur [P6].

- le pH de la solution joue un rôle majeur sur la nature et l'épaisseur des couches barrières de surface. Pour les alliages Mg-xAl ($x = 0,5, 3$ et $9 \text{ \%mas.} \approx \text{GA0,5, GA3 et GA9}$), les constituants Mg et Al ont un comportement antagoniste vis à vis du pH du milieu : le magnésium est stabilisé à pH alcalin tandis que l'aluminium est déstabilisé. En ce qui concerne les résultats à caractère cinétique, il a été montré l'importance du rôle du dioxygène dissous, souvent négligé dans les études antérieures.

- les équations cinétiques des processus cathodiques et anodiques ont été établies à partir de mécanismes multiétapes de type E-E ou E-C classiques pour la réaction cathodique et de type E-C pour la réaction anodique faisant intervenir l'ion Mg^+ et son oxydation par l'eau en ions Mg^{2+} . La valence de dissolution I du magnésium a permis de corrélér de façon globalement satisfaisante les vitesses de corrosion des alliages, obtenues par des mesures de spectrométrie d'impédance AC et de voltampérométrie avec celles déduites par dosage des quantités de Mg passées en solution [O9].

Le travail a été ensuite poursuivi afin d'étudier le rôle d'inhibiteurs de corrosion. Cela a fait l'objet du doctorat en Métallurgie Spéciale et Matériaux-Paris XI de Xavier HALLOPEAU [F6]. La recherche a été plus spécifiquement orientée sur l'étude du comportement d'inhibiteurs de corrosion de type XO_y^n , sur le magnésium pur, l'alliage binaire Mg-9Al (GA9) et l'alliage industriel AZ91. Le pH de la solution est dépendant de la nature de l'oxoanion et de sa concentration en solution.

Il s'agissait tout d'abord d'affiner les résultats obtenus précédemment sur le comportement des matériaux en fonction du pH ($6 < \text{pH} \leq 13$). Différents domaines de comportement ont pu ainsi être caractérisés (figure 15) . Le domaine I ($6 < \text{pH} \leq 10,5$) est un domaine où la vitesse de corrosion généralisée est importante. L'addition d'aluminium au magnésium modifie les mécanismes réactionnels d'une façon importante. Le domaine II ($10,5 \leq \text{pH} \leq 12$), se traduit par une vitesse de corrosion plus faible avec formation d'un film de surface bloquant, et à l'apparition d'un phénomène de corrosion localisée. Le domaine III ($\text{pH} > 12$) correspond à une très faible vitesse de corrosion en relation avec la présence de composés stables du Mg.

La caractérisation et l'analyse des couches de surface a permis de mettre en évidence l'étroite corrélation entre le pH du milieu et la stabilité des couches formées.

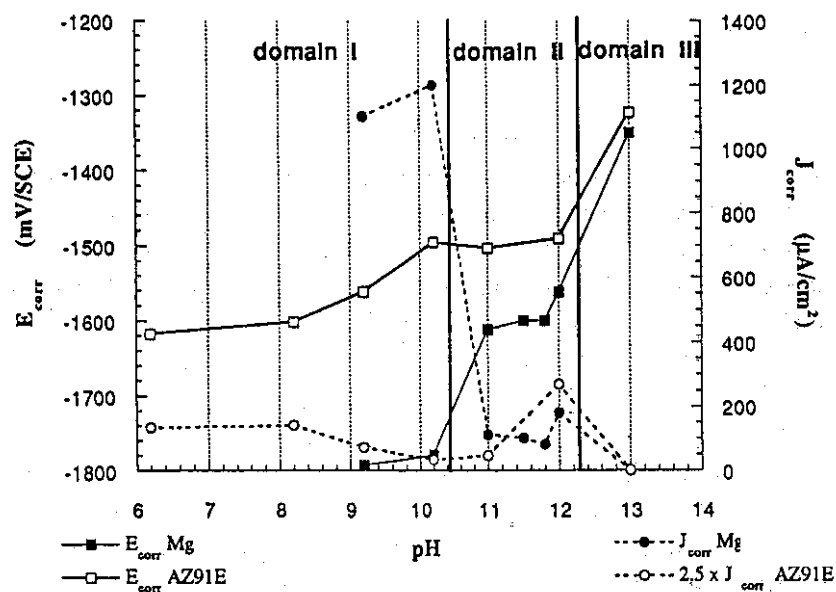


figure 15 :

figure 15 : Diagram of E_{corr} and J_{cor} versus pH values of the aerated 0.5M Na_2SO_4 solution, potential scan $20\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ (R. D.E. 1,500rpm for pure Mg and AZ91. in [P8].

Dans un deuxième temps, différents inhibiteurs d'oxoanions de type XO_y^{n-} ont été étudiés afin de tester leur efficacité et d'en comprendre le mode d'action. Les inhibiteurs étudiés peuvent se grouper en deux classes en fonction du pH des solutions.

Les résultats obtenus par des méthodes électrochimiques ont montré que parmi les inhibiteurs fonctionnant en milieu neutre, molybdate de sodium et chromate de potassium, seul l'action des chromates est efficace. Celui-là agit par adsorption sur la surface du magnésium et a tendance à former, pour les alliages, un film passivant avec l'aluminium sous polarisation anodique.

Parmi les inhibiteurs fonctionnant en milieu basique, phosphate trisodique et métasilicate de sodium, seul ce dernier est efficace : il agit par formation d'un film protecteur composé de métasilicate de magnésium et/ou d'aluminium qui renforce la couche de surface. Pour des concentrations supérieures à 10^{-2}M en solution de cet anion, une protection de type passif a été mise en évidence [P8, O13].

Les résultats caractéristiques sont reportés sur les tableaux de la figure 16 ($\tau\%$ = taux d'inhibition calculé selon la formule :

$$(4) \quad \tau\% = \frac{(J_0 - J_{inh})}{J_0} \cdot 100$$

avec J_0 et J_{inh} les densités de courant de corrosion respectivement en absence et en présence d'inhibiteurs.

Table 2
Electrochemical parameters for Mg immersed 1 hour in aerated 0.5 M
Na₂SO₄ solution with K₂CrO₄ (r.d.e : 1,500 rpm)

	Blank	5.1 10 ⁻⁴ M	2.55 10 ⁻³ M	5.1 10 ⁻³ M
pH	9.4	7.4	7.8	8.2
E _{corr} mV/SCE	-1793	-1699	-1669	-1631
J _{corr} μA.cm ⁻²	1100	40	30	55
τ %		96	97	95

Table 3
Electrochemical parameters for AZ91E immersed 1 hour in aerated 0.5 M
Na₂SO₄ solution with K₂CrO₄ (r.d.e : 1,500 rpm)

	Blank	5.1 10 ⁻⁴ M	2.55 10 ⁻³ M	5.1 10 ⁻³ M
pH	8.2	7.4	7.8	8.2
E _{corr} mV/SCE	-1602	-1602	-1582	-1529
J _{corr} μA.cm ⁻²	56	10	9	3
τ %		82	84	94

Table 4
Electrochemical parameters for Mg immersed 1 hour in aerated 0.5 M
Na₂SO₄ solution with Na₂SiO₃ (r.d.e.: 1,500 rpm)

	Blank	Blank	4.71 10 ⁻⁴ M	4.71 10 ⁻³ M	9.42 10 ⁻³ M	1.41 10 ⁻² M
pH	11.5	12	10.7	11.8	11.9	12
E _{corr} mV/SCE	-1600	-1563	-1797	-1538	-1526	-1448
J _{corr} μA.cm ⁻²	100	180	1150	30	22	2
τ %			-	83	87	98

Table 5
Electrochemical parameters for AZ91E immersed 1 hour in aerated 0.5 M
Na₂SO₄ solution with Na₂SiO₃ (r.d.e.: 1,500 rpm)

	Blank	Blank	4.71 10 ⁻⁴ M	4.71 10 ⁻³ M	9.42 10 ⁻³ M	1.41 10 ⁻² M
pH	11	12	10.7	11.8	11.9	12
E _{corr} mV/SCE	-1504	-1491	-1585	-1501	-1497	-1468
J _{corr} μA.cm ⁻²	18	107	22	4	6	1.2
τ %			-	96	94	99

Figure 16 : Résultats extraits de [O13]

Figure 16 : Tables of results, from [O13]

IV.2 Collaboration dans le cadre du service des microscopies électroniques

De 1990 à 1998, j'ai formé près de 40 chercheurs à la pratique de la microscopie électronique à balayage et de l'analyse X par EDS (stage de deux jours minimum, à temps plein). Parmi celles-ci deux personnes maintenant sont responsables d'un service de microscopie. Plusieurs collaborations, expertises industrielles (avec rapport de confidentialité le plus souvent) et études diverses (matériaux anciens et modernes) ont également été menées à bien et ne seront pas présentées dans le cadre de ce rapport.

Par ailleurs, en tant que responsable du Service des Microscopies Electroniques de l'ENSCP, j'ai effectué un certain nombre de travaux dans le cadre de doctorats. La liste donnée ci-après mentionne les thèses dans lesquelles mon expertise a été requise. J'ai été mentionné comme auteurs dans les publications [P4] et [P7], et remercié dans de nombreuses autres articles. Il s'agit principalement de travaux de caractérisation des surfaces dans des domaines touchant le plus souvent la réactivité de surface de matériaux métalliques mais aussi semi-conducteurs ou ioniques.

Les thèses dont les noms suivent ont requis mon expertise.

Doctorat de Chimie appliquée et génie des procédés plasmas (Université de Paris VI)

Redouane SOUGMI, Etude cinétique de la corrosion du fer et d'alliages fer-chrome dans le chlore sec à haute température, 31 octobre 1991.

Patrick JOLIVET, Etude des transferts de chaleur et de matière lors d'un traitement métallurgique du titane sous plasma inductif... 22 mai 1992

Rossana MARONGIU-COMBES, Purification des siliciums de type n et p par fusion sous plasma inductif : rôle du laitier fluoré et du potentiel imposé. Application au silicium polycristallin photovoltaïque. 8 décembre 1993.

Yann FARBER, Conception de réacteurs plasma - CVD pour l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain à propriétés contrôlées (stoechiométrie, conductivité électrique, transparence). 13 juin 1994

Yolande KHAIRALLAH, Réactivité des mélanges diélectriques SF₆/CF₄/O₂ en réacteur plasma hors équilibre - caractérisation des transferts de matière plasma/polymère. 13 juillet 1994

Fahrad MIRALAÏ, Développement d'un nouveau réacteur plasma basse pression à tuyère convergente, pour le dépôt de couches minces d'oxydes perovskites. Application aux piles à combustible à électrolyte solide. 11 avril 1995.

Michael TATOULIAN, Rôle des propriétés d'un plasma hors équilibre He et NH₃ dans l'amélioration de l'adhésion des films de polypropylène - Caractérisation physicochimique des interfaces aluminium/polypropylène. 4 décembre 1995.

Nouchine SHAHIDZADEH, corrélation entre les propriétés acido-basiques des films de polypropylène traités par plasma hors équilibre et les mécanismes d'adhésion. 26 janvier 1996.

Aline COURTOT, Etude et modification sous champ électrique des phénomènes radicalaires dans un plasma SF₆/NH₂. Application au traitement de surface du polyéthylène. 19 mars 1996.

Isabelle CAZARD-JUVERNAT, Elaboration du silicium photovoltaïque par plasma thermique. Rôle de l'hydrogène atomique sur la purification en oxygène et la passivation des défauts. 15 novembre 1996.

Frédérique AMMELOOT,

Etude des conditions de formation et de croissance de films minces à la surface du cuivre, de l'étain et d'un alliage Cu-13Sn, en présence de molécules inhibitrices de la corrosion. 19 décembre 1997.

Fabienne HELLGOUARC'H, Procédé plasma CVD de dépôt de couches d'oxydes d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques. Etude comparative des réacteurs diode et triode sur les propriétés physico-chimiques des couches. 24 novembre 1998.

Laurent MOURI, Mise au point d'un procédé de revêtement superficiel sur acier ordinaire en phase gazeuse assistée par plasma. Etude des propriétés anticorrosion. 7 juillet 1999.

Métallurgie Spéciale (Doctorat de l'Université Paris-Orsay XI)

Tayeb BELDJOUDI, Etude électrochimique du rôle de l'aluminium dans le comportement à la corrosion des alliages Magnésium-Aluminium en milieu neutre Na₂SO₄ 0,5 M. Caractérisation des films superficiels formés au cours du temps. 19 déc. 1995.

Xavier HALLOPEAU, Etude de l'efficacité inhibitrice d'oxoanions de type XO_yⁿ⁻ sur la corrosion du magnésium pur et d'alliages magnésium-aluminium en milieux aqueux de pH neutre ou basique. 19 déc. 1996.

Electrochimie (Doctorat de l'Université Paris VI)

Karima ETCHERKI, Mécanisme de protection du fer par un revêtement d'étain en l'absence ou en présence d'un revêtement polymère de faible épaisseur. 24 novembre 1989.

Aziz HARCH, Etude du mécanisme d'action de l'acool acétylénique comme inhibiteur de corrosion du fer en milieu acide entre 60°C et 140°C, 19 décembre 1991.

Jean Michel BLENGINO, Contribution à l'étude de la corrosion sous contrainte du fer et des aciers doux en milieu carbonate - hydrogénocarbonate de sodium. 15 octobre 1993

Driss MALLOUH, Etude d'inhibiteurs acétylénique sur le comportement en corrosion du fer en milieu acide à haute température. Effets de synergie. 1994

Benoît MILLET, Etude électrochimique et photoélectrochimique de couches d'oxydes de cuivre semi-conductrices - rôle d'un inhibiteur de corrosion. 14 septembre 1994

Emmanuel GARS, Rôle inhibiteur de l'anion molybdate sur la corrosion des aciers doux en solution aqueuse de faible teneur en ions chlorure. 1997

Chimie Analytique (Université Paris VI)

Eric LABBE, Etude électrochimique de complexes nickel et cobalt-bipyridine immobilisés sur supports polypyrrole et zéolithe. 1993

Raoul ORTEGA BORGES, Etude du dépôt de couches minces semiconductrices de CdS par voie chimique en solution, 3 mars 1994

Laurent THOUIN, Electrodeposition de films CuInSe₂ : étude du mécanisme de formation et de transformation en matériau semi-conducteur, octobre 1994

Jean-François GUILLEMOLES, Contribution à la maîtrise des propriétés semiconductrices du CuInSe₂ électrodéposé et à l'amélioration des propriétés photovoltaïques. 1994

Valérie TASHJIAN, Oxydation dimérisante du méthane à 700-900°C au contact de carbonates alcalins fondus supportés ou d'électrolytes solides, Université Pierre et Marie Curie. 27 mars 1995

Lionel ROUE, Contribution à l'analyse électrochimique de complexes bases de Schiff et phthalocyanines encapsulés dans la zéolithe Y. 16 juin 1995.

Sophie PEULON, Synthèse électrochimique de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en milieu aqueux. 18 déc. 1995

Barbara MALINOWSKA

Etude électrochimique du nickel en milieu carbonate fondu en vue de son application à la réalisation de cathodes à piles à combustibles. 18 octobre 1996

Valentine CHAUVAUT, Etude de matériaux à base de titane ou de cérium en vue de leur utilisation comme revêtements protecteurs des plaques bipolaires à l'anode des piles à combustible à carbonates fondus. 1 décembre 1998.

Céline BELHOMME CURABET, Propriétés électrochimiques de matériaux à base d'oxydes de nickel, de cobalt ou de fer. Application à la réalisation de cathodes de piles à combustible à carbonates fondus. soutenance prévue 2000.

V Liste des travaux et collaborations

THESE

- T1 - Luc ROBBIOLO (allocataire MRT) - 16.02.90
Caractérisation de l'altération de bronzes archéologiques enfouis à partir d'un corpus d'objets de l'Age du bronze - Mécanismes de corrosion.
Doctorat de l'Université Pierre et MarieCurie (Paris VI) spécialité Métallurgie
Jury : Michel FAYARD (Président), Jean PHILIBERT (Rapporteur), Michel PERNOT (Rapporteur),
Christian FIAUD, Jean-Pierre MOHEN, Jean-Pierre SODINI, Claude VOLFOVSKY.

PUBLICATIONS dans des périodiques à Comité de Lecture

- P1 - **ROBBIOLO L. , QUEIXALOS I., HURTEL L. P., PERNOT M., VOLFOVSKY C.**
"Etude de la corrosion de bronzes archéologiques du Fort-Harrouard : altération externe et mécanisme d'altération stratifiée"
Studies in Conservation 33 (1988) 205-215.
- P2 - **ROBBIOLO L., HURTEL L.-P.**
Nouvelle contribution à l'étude des mécanismes de corrosion des bronzes de plein air : caractérisation de l'altération de bronzes de Rodin.
Mém. Et. Sci. Rev. Mét., 12 (1991) 809-823.
- P3 - **ROBBIOLO L., FIAUD C.**
Apport de l'analyse statistique de la composition des produits de corrosion à la compréhension des processus de dégradation des bronzes archéologiques
Revue d'Archéométrie, 16 (1992), 109-119.
- P4 - **JOLIVET P., MORVAN D., AMOUROUX J., PASTOL J.L., ROBBIOLO L.,**
Purification d'une poudre d'éponge de titane par plasma inductif haute fréquence. Partie I : caractérisation macro- et microscopique de la composition des échantillons de titane élaborés.
High Temp. Chem. Processes 1 (1992) 303-317
- P5 - **ROBBIOLO L., FIAUD C.,**
Corrosion structures of long-term burial Cu-Sn alloys - Influence of the selective dissolution of copper.
Editions de la Revue de Mét., Paris, n°6 (1993), 157-162.
- P6 - **BELDJOUDI T., ROBBIOLO L., FIAUD C.**
Influence of homogenization and artificial aging heat treatments on corrosion behavior of Mg-Al alloys.
Corrosion NACE 49, 9 (1993) 738-745.
- P7- **BLENGINO J. M., KEDDAM M., LABBE J. P., ROBBIOLO L.**
Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in a sodium carbonate- bicarbonate environment
Corrosion Science, 37 (1995) 621-643.

- P8- HALLOPEAU X., BELDJOUDI T., FIAUD C., ROBBIOLA L.,**
Corrosion resistance and electrochemical behaviour of Mg and AZ91 alloy in aqueous electrolyte solutions containing $\text{XO}_y^{\text{n-}}$ inhibiting ions,
in Special Issue : Corrosion resistance of magnesium alloys
Corrosion Reviews, 16 (1998) 27-42.
- P9- ROBBIOLA L., BLENGINO J.-M., FIAUD C.,**
Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys
Corrosion Science 40 (1998) 2083-2111.

PUBLICATIONS dans les congrès, symposiums...

(* en gras : texte soumis à un comité de lecture)

- O1 - ROBBIOLA, L.,
La corrosion des bronzes archéologiques - la maladie du bronze : un aperçu scientifique.
Actes des Journées sur la "Conservation et Restauration des Biens Culturels, Recherches et Techniques Actuelles", éd. ARAAFU-Université Paris I (1987) 9-13.
- O2 - ROBBIOLA, L., BLENGINO, J. M.,
Apprendre à lire la corrosion des bronzes archéologiques.
in 4ème Rencontre ICOM France/SFIIC, éd. Musée Départemental de Guiry-en-Vexin (F), (1989) 39-46.
- O3 - JOLIVET, P., MORVAN, D., PASTOL, J. L., ROBBIOLA, L., AMOUROUX, J.,
Refining of titanium sponge powders with fluoride slags and/or metallic calcium by argon RF plasma melting.
Proceedings of 10th Int. Symp. Plasma Chem., Ed. Ite Ehlemann (1991) 1.4-13
- O4a - HARCH A. , ROBBIOLA L., FIAUD C., SANTROT M. H.
Morphologie des altérations des plombs anciens
in Actes 7ème Rencontre du Groupe ICOM/SFIIC Métal, Editeur Conseil Général du Var, ISBN n°2-906375-01-2 (1993) 15-31.
- O4b - HARCH A., ROBBIOLA L., FIAUD C., SANTROT M. H.
Méthodologie de l'étude de la corrosion des métaux archéologiques : applications aux objets en plomb
Proceedings - 10th ICOM Meeting (22-27 août 1993), Washington, August (1993), vol. II 906
- O5 - ROBBIOLA, L., FIAUD, C., PENNEC, S.,
New model of outdoor bronzes corrosion and its implication for conservation.
Proceedings of the 10th ICOM Meeting, Washington, August (1993), vol. II 796-802.
- O6* - ROBBIOLA, L., FIAUD, C., HARCH, A.,**
Characterization of passive layers of bronze patinas (Cu-Sn alloys) in relation with the tin content in the alloy.
in Modifications of Passive Films, Europ. Fed. of Corrosion, n° 12, The Institute of Materials, Ed. P. Marcus, B. Baroux, M. Keddah, (1994) 150-154.
- O7 - ROBBIOLA, L., FIAUD, C.,
Basic structure of passive layers of Cu-Sn alloys applied to patinas of archaeological bronzes
Electron Microscopy 1994, ICEM 13 Paris, Les Editions de Physique Ed., vol.-B 1994, 1261-1262.
- O8a - ROBBIOLA, L.,
Histoire d'une hache à douille de l'Age du Bronze ou ... une autre vision de la corrosion des bronzes archéologiques
Conservation-restauration des Biens Culturels, Ed. ARAAFU, Paris, n° 6 (1994) 3-11.

- O8b - **ROBBIOLA, L.**,
Histoire d'une hache à douille de l'Age du Bronze ou ... une autre vision de la corrosion des bronzes archéologiques
Republié avec accord in Cahier technique n°1, Conservation-restauration des Biens Culturels, Actes 8ème Rencontre du Groupe ICOM/SFIIC Métal, Ed. ARAAFU-IRRAP, Paris (1995) 27-37.
- O9 - **HALLOPEAU X., BELDJOUDI T., ROBBIOLA L., FIAUD C.**,
Electrochemical behaviour of Mg-9Al alloy in aqueous electrolyte solutions containing XO_y^{n-} inhibiting ions,
8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Univ. of Ferrara Ed, Vol. 2 (1995) 913-927.
- O10*** **AMMELOOT F., FIAUD C., MILLET B., ROBBIOLA L., SUTTER E.M-M.**,
Characterization of naturally grown oxide layers on copper with and without benzotriazole by electrochemical and photoelectrochemical measurements,
METAL 95, Ed. I. MacLeod, S. Pennec & L. Robbiola, James & James Science Publ., London (1997) 95-98.
- O11*** **ROBBIOLA L., HURTEL L.-P.**,
Standard nature of the passive layers of buried archaeological bronze - The example of two Roman half-length portraits,
METAL 95, Ed. I. MacLeod, S. Pennec & L. Robbiola, James & James Science Publ., London (1997) 109-117.
- O12*** **BEAUDOIN A., CLERICE M.-C., FRANCOISE J., LABBE J.-P., LOEPER-ATTIA M.-A., ROBBIOLA L.**,
Corrosion d'objets archéologiques en fer après déchloration par la méthode au sulfite alcalin : caractérisation physico-chimique et traitement électrochimique,
METAL 95, Ed. I. MacLeod, S. Pennec & L. Robbiola, James & James Science Publ., London (1997) 170-177.
- O13*** **HALLOPEAU X., BELDJOUDI T., FIAUD C., ROBBIOLA L.**,
Electrochemical behaviour and surface characterisation of Mg and AZ91E in aqueous electrolyte solutions containing XO_y^{n-} inhibiting ions,
Proceedings of the 3rd International Magnesium Conference, G. W. Lorimer Ed., The Institute of Materials, Cambridge UK (1997) 713-725.
- O14 **ROBBIOLA L., PORTIER R.**,
Electron microscopy and EDX analysis in the investigation of the decuprification phenomena in Cu-Sn alloys : a comparison between archaeological and synthetic bronzes
Electron Microscopy 1998, Eds HA Calderon and M.J. Yacaman, Inst. of Physics Publ., London, Vol. III (1998) 289-290.
- O15*** **ROBBIOLA L., PEREIRA N., THAURY K., FIAUD C., LABBÉ J.-P.**,
Decuprification phenomenon of Cu-Sn alloys in aqueous solution at nearly neutral pH condition
METAL 98, Ed. W. Mourey & L. Robbiola, James & James Science Publ., London (1998) 136-144.
- O16*** **BERTHOLON R., ROBBIOLA L., LACOURDRE N.**,
Corrosion du rouleau de cuivre de Qumran et localisation de la surface originelle
METAL 98, Ed. W. Mourey & L. Robbiola, James & James Science Publ., London (1998) 125-135.
- O17*** **LOEPER-ATTIA M.-A., ROBBIOLA L.**,
Etude de la déchloration de dépôts de CuCl formés sur du cuivre en absence et en présence de benzotriazole (BTA)
METAL 98, Ed. W. Mourey & L. Robbiola, James & James Science Publ., London (1998) 215-222.
- O18*** **DORIGO A., FIAUD C., LABBE J.-P., ROBBIOLA L., BRUNELLA P., BÖCKING H.**
Characterization of the corrosion structures of Roman copper alloys. *IMMACO : Improvement of Means of Measurements on Archaeological Copper Alloys for Characterization and Conservation*
METAL 98, Ed. W. Mourey & L. Robbiola, James & James Science Publ., London (1998) 145-151.

- O19* AMMELOOT F., FIAUD C., ROBBIOLO L., SUTTER E.,**
Some new photoelectrochemical insights into the oxidation mechanism of Cu-13Sn alloy in NaCl aqueous solution with and without 0.1M BTA
METAL 98, Ed. W. Mourey & L. Robbiola, James & James Science Publ., London (1998) 229-233.

COMMUNICATIONS DANS DES CONGRES, COLLOQUES ou SYMPOSIUMS ...

* personne(s) ayant effectuée(s) la communication

- C1 - L. ROBBIOLO*
La corrosion des bronzes archéologiques - la maladie du bronze : un aperçu scientifique.
Journées sur la Conservation et Restauration des biens Culturels (15-16 oct. 1987), Fr - PARIS.
- C2 - L. ROBBIOLO*
Surface originelle et aspect originel des métaux anciens : importance d'une meilleure connaissance de leur altération.
Journées des Restaurateurs d'objets archéologiques, Centre d'Etudes et de Recherches Archéologiques (6-7 juil. 1988), Fr - VIENNE.
- C3 - L. P. HURTEL*, L. ROBBIOLO, E. FORMIGLI, G. LAHUSEN
Characterization of bronze half-portraits of Auguste and Livia.
International Colloquium on Archaeometallurgy (18-21 oct. 1988), It - BOLOGNA.
- C4 - L. ROBBIOLO*, J. M. BLENGINO
Apprendre à lire la corrosion des bronzes archéologiques.
4ème Rencontre ICOM France / SFIIC section métal (23 nov. 1989), Fr - GUIRY-EN-VEXIN.
- C5 - L. ROBBIOLO*
Nouvelle contribution à la conservation des monuments en bronze de plein-air : exemple des bronzes de Rodin.
5ème Journée Intern. Council of Museums / Sec. Fr. IIC section Métal, (1 mars 1991), Fr -PARIS.
- C6 - L. ROBBIOLO*
Mécanisme de corrosion des bronzes archéologiques enfouis.
3ème Colloque du Groupement des Méthodes Physiques et Chimiques Appliquées en Archéométrie (22-24 mars 1991), Fr - VALENCE.
- C7 - L. ROBBIOLO*
Caractérisation du comportement à la corrosion des alliages Mg-Al en milieu aqueux NaCl 0,9 M saturé en Mg(OH)₂
Centre de Recherches Pechiney SA (21 juin 1991), Fr - VOREPPE.
- C8 - P. JOLIVET*, D. MORVAN, J. L. PASTOL, L. ROBBIOLO, J. AMOUROUX
Refining of titanium sponge powders with fluoride slags and/or metallic calcium by argon RF plasma melting.
10th Int. Symp. Plasma Chem. (4-9 aout 1991), Germ - BOCHUM.
- C9 - T. BELDJOUDI, C. FIAUD, L. ROBBIOLO*
Influence of microstructure on the corrosion behaviour of the magnesium-base alloy, AZ91.
Advances in Corrosion and Protection, UMIST (28 juin- 3 juil. 1992), GB - MANCHESTER.
- C10 - L. ROBBIOLO*, M. PERNOT, C. FIAUD
Etude de la corrosion des alliages Cu-Sn : cas des bronzes archéologiques enfouis.
Internat. Symposium on Control of Copper and Copper Alloys Oxydation (6-8 juil. 1992) Fr - ROUEN.

- C11 - L. ROBBIOLO* (conférence invitée)
Qualitative growth model of bronze patinas (alloy Cu-Sn) - Buried archaeological artefacts and outdoor monuments.
Tréfinétaux - Europa Metalli LMI (17 sep. 1992), Fr- SERIFONTAINE
- C12 - L. ROBBIOLO*, C. FIAUD, A. HARCH
Characterization of passive layers of bronze patinas (Cu-Sn alloys) in relation with the tin content in the alloy. European Symposium on modification of passive films (15-17 fév. 1993), Fr - PARIS
- C13 - A. HARCH*, L. ROBBIOLO, C. FIAUD, M. H. SANTROT
Morphologie des altérations des plombs anciens
7ème Rencontre du Groupe ICOM/SFIIC Métal (23 avril 1993), Fr - DRAGUIGNAN.
- C14 - L. ROBBIOLO*, C. FIAUD, S. PENNEC
New model of outdoor bronzes corrosion and its implication for conservation.
10th ICOM Meeting (22-27 août 1993), USA - WASHINGTON D.C.
- C15 - A. HARCH*, L. ROBBIOLO, C. FIAUD, M. H. SANTROT
Méthodologie de l'étude de la corrosion des métaux archéologiques : applications aux objets en plomb - 10th ICOM Meeting (22-27 août 1993), USA - WASHINGTON D.C.
- C16 - L. ROBBIOLO*,
Diagnostic de l'altération des bronzes archéologiques issus d'un sol : exemple pratique
8ème Rencontre du Groupe ICOM/SFIIC Métal (20 mai 1994), COMPIEGNE.
in Actes 8ème Rencontre du Groupe ICOM/SFIIC Métal, publié par IRRAP, Fr - COMPIEGNE
- C17 - L. ROBBIOLO*, C. FIAUD,
Basic structure of passive layers of Cu-Sn alloys applied to patinas of archaeological bronzes
13th International Congress on Electron Microscopy (17-22 July 1994), Fr - PARIS
- C18 - X. HALLOPEAU*, T. BELDJOUDI, L. ROBBIOLO, C. FIAUD,
Electrochemical behaviour of Mg-9Al alloy in aqueous electrolyte solutions containing XO_y^{n-} inhibiting ions, 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors (18-22 Sept. 1995), FERRARA
- C19 - L. ROBBIOLO*, L.-P. HURTEL,
Standard nature of the passive layers of buried archaeological bronze - the example of two Roman half-length portraits,
METAL 95 - International Conference on Metals Conservation (25-28 Sept. 1995),
Fr- SEMUR EN AUXOIS
- C20 - A. BEAUDOIN A.*, M.-C. CLERICE, J. FRANCOISE, J.-P. LABBE, M.-A. LOEPER-ATTIA, L. ROBBIOLO,
Corrosion d'objets archéologiques en fer après déchloration par la méthode au sulfite alcalin : caractérisation physico-chimique et traitement électrochimique,
METAL 95 - International Conference on Metals Conservation (25-28 Sept. 1995),
Fr - SEMUR EN AUXOIS
- C21 - F. AMMELOOT*, C. FIAUD, B. MILLET, L. ROBBIOLO, E. M.-M. SUTTER,
Characterization of naturally grown oxide layers on copper with and without benzotriazole by electrochemical and photoelectrochemical measurements
METAL 95 - International Conference on Metals Conservation (25-28 Sept. 1995),
Fr - SEMUR EN AUXOIS
- C22 - X. HALLOPEAU*, T. BELDJOUDI, L. ROBBIOLO, C. FIAUD,
Electrochemical behaviour and surface characterisation of Mg and AZ91E in aqueous electrolyte solutions containing XO_y^{n-} inhibiting ions, 3th International Magnesium Conference
(10-12 Avril 1996), G-B - MANCHESTER
- C23 - L. ROBBIOLO*, N. PEREIRA, K. THAURY, C. FIAUD, J.-P. LABBÉ,
Decuprification phenomenon of Cu-Sn alloys in aqueous solution at nearly neutral pH condition
METAL 98, International Conference on Metals Conservation (27-29 mai 1998), Fr - FIGAGNIERES

- C24 - R. BERTHOLON*, L. ROBBIOLA*, N. LACOUDRE,
Rouleau en cuivre de Qumran : état d'altération et surface originelle
METAL 98, International Conference on Metals Conservation (27-29 mai 1998),
Fr - FIGAGNIERES-DRAGUIGNAN
- C25 - M;-A. LOEPER-ATTIA*, L. ROBBIOLA*,
Etude de la déchloruration de dépôts de CuCl formés sur du cuivre en absence et en présence de
benzotriazole (BTA)
METAL 98, International Conference on Metals Conservation (27-29 mai 1998),
Fr - FIGAGNIERES-DRAGUIGNAN
- C26 - F. AMMELOOT, C. FIAUD, L. ROBBIOLA*, E. M.-M. SUTTER,
Some new phtoelectrochemical insights in the oxidation mechanism of a Cu-13Sn alloy
METAL 98, International Conference on Metals Conservation (27-29 mai 1998),
Fr - FIGAGNIERES-DRAGUIGNAN
- C27 - L. ROBBIOLA*, R. PORTIER,
Electron microscopy and EDX analysis in the investigation of the decuprification pheneomena in
Cu-Sn alloys : a comparison between archaeological and synthetic bronzes.
14th International Congress on Electron Microscopy (31 Aout - 4 Sep. 1998), Mex - CANCUN
- C28 - L. ROBBIOLA (expert invité)
New developments in the corrosion studies of bronze artefacts.
DG12 European Commission
COST-G1 98 meeting (Ion beam analysis of Art and archaeological metals)
Oxford University, Department of Materials (19-20 Nov. 1998), UK - OXFORD
- C29 - L. ROBBIOLA
Caractérisation des traces physico-chimiques sur les matériaux archéologiques - réflexion d'un pratiquant
de la paillasse
XIV Journées des Restaurateurs en Archéologie (20-21 juin 1998), F - Saint Denis.

DISTINCTIONS SCIENTIFIQUES

D1- Prix de Thèse du "Groupement des Méthodes Physiques et Chimiques Appliquées en Archéométrie". Mars 1991.

Ce prix, d'un montant de 7.500 F, récompense bi-annuellement les meilleurs travaux de Doctorat dans ce domaine en France.

ROBBIOLA Luc : Thèse d'Université spécialité Métallurgie, (Paris VI), 16.2.1990

D2- Prix Scientifique Philip Morris. Juin 1991.

Ce prix (montant 50.000 F), récompense annuellement des travaux novateurs en recherche appliquée.

ROBBIOLA Luc : "Nouvelle compréhension de la corrosion des monuments en bronze de plein air - Application au diagnostic de l'altération des surfaces"

EDITIONS D'OUVRAGE SCIENTIFIQUE

E1 - Conservation-Restauration des Biens Culturels (CRBC)

Revue professionnelle (seule revue scientifique et technique en France dans ce domaine depuis 1987)

Editeurs Association des Restaurateurs d'Art et d'Archéologie de Formation Universitaire (Paris)

Membre du Comité de rédaction de 1988 à 1994.

E2 - METAL 95, James & James Science Publisher, London, 1997 (318 pages)

International conference on metals conservation, Semur-en-Auxois (France), 25-28 sept. 1995

Editeurs I. MacLeod, S. Pennec et L. Robbiola

E3 - METAL 98, James & James Science Publisher, London, publication décembre 1998 (346 pages)

International conference on metals conservation, Figagnières-Draguigan (France), 27-29 mai 1998

Editeurs W. Mourey et L. Robbiola

FORMATION A LA RECHERCHE et ENCADREMENT

* : DEA, ** : Doctorat et *** : post-doc.

- F1*- Tayeb BELDJOUDI**
Influence de la microstructure sur le comportement en corrosion de l'alliage de magnésium AZ91.
Mémoire de DEA Métallurgie, Université P. et M. Curie, Juin 1991.
- F2 - Guy COHEN**
Etude du couplage galvanique entre l'alliage de magnésium GA3 et la phase $Mg_{17}Al_{12}$ en milieu NaCl 0,9 M saturé en $Mg(OH)_2$.
Mémoire d'Ingénieur Sciences et Techniques, 2ème année, Université P. et M. Curie, juin-sept. 1991.
- F3* - Noredine NADI**
Influence des phases $Mg_{17}Al_{12}$ et Mg-3Al sur le comportement à la corrosion de l'alliage Mg-9Al T6 en milieu NaCl 0,9 M saturé en $Mg(OH)_2$.
Mémoire de DEA Electrochimie, Université P. et M. Curie, octobre 1992.
- F4*** Aziz HARCH**
Caractérisation de l'altération des objets anciens en plomb
Stage Post-doctoral sous contrat de recherche [R1], juil. 1992- juin 1993.
- F5**- Tayeb BELDJOUDI**
Etude électrochimique du rôle de l'aluminium dans le comportement à la corrosion des alliages Magnésium-Aluminium en milieu neutre Na_2SO_4 0,5 M. Caractérisation des films superficiels formés au cours du temps.
Thèse de Métallurgie Spéciale, Université Paris-Orsay XI, oct. 1992 - déc. 1995, allocataire MRT.
- F6**- Xavier HALLOPEAU**
Etude de l'efficacité inhibitrice d'oxoanions de type XO_y^{n-} sur la corrosion du magnésium pur et d'alliages magnésium-aluminium en milieux aqueux de pH neutre ou basique
Thèse de Métallurgie Spéciale, Université Paris-Orsay XI, oct. 1993 - déc. 1996, allocataire MRT.
- F7 - Nathalie PEREIRA**
Mise en évidence du processus de dissolution sélective du cuivre des alliages Cu-Sn monophasés.
Stage d'Ingénieur Sciences et Techniques, 2ème année, Université P. et M. Curie, juin-sept. 1996
- F8 - Marion JOLY**
Caractérisation structurale des phases α et δ des alliages Cu-Sn
Mémoire d'Ingénieur Sciences et Techniques, 2ème année, Université P. et M. Curie, juin-sept. 1996
- F9* - Karine THAURY.**
Dissolution sélective des alliages Cu-Sn monophasés : comportement électrochimique et caractérisation structurale.
DEA Chimie Analytique et Génie des Procédés, Université P. et M. Curie, sept. 1995 - sept. 1996
- F10- Nathalie MANRIQUE**
Caractérisation microstructurale d'alliages Ni-Ti à mémoire de forme
Maîtrise de Chimie, Université René Descartes (Paris V), février-mars 1997
- F11- Annabelle CAVARD**
Caractérisation microstructurale d'alliages Cu-Al-Zn à mémoire de forme
Maîtrise de Chimie, Université René Descartes (Paris V), février-mars 1997
- F12- Linda AÏCH**
Elaboration et caractérisation de la phase delta des bronzes ($Cu_{31}Sn_8$)
Mémoire d'Ingénieur Sciences et Techniques, 2ème année, Université P. et M. Curie, juin-sept. 1997

F13*- Alexandra DORIGO

Influence de la composition d'alliages base cuivre sur le comportement à la corrosion de matériaux archéologiques - comparaison avec des matériaux de synthèse

DEA Chimie Analytique et Génie des Procédés, Université P. et M. Curie, sept. 1997 - sept. 1998

F14- Nathalie ROUVRAIS

Evolution du paramètre de la maille cristalline de la solution solide alpha des alliages Cu-Sn en fonction de la teneur en étain dans l'alliage

Mémoire d'Ingénieur Sciences et Techniques, 2ème année, Université P. et M. Curie, juin-juillet 1998

F15- Dominique DAYOT

Mise au point d'un revêtement électrolytique sur des alliages à mémoire de forme en vue de servir de tête d'ammarrage pour des tests de comportement mécanique

Stage d'IUT - 2ème année - IUT Lyon - mai-juin 1999

ORGANISATION DE MANIFESTATION SCIENTIFIQUE

Au niveau national :

- G1 - 1990 à 95 : Journée annuelle du groupe de travail I.C.O.M./S.F.I.I.C sect. métal,**
(I.C.O.M. : International Council of Museums / S.F.I.I.C. : Section française de l'Institut International pour la Conservation),
(30 à 60 personnes, publication annuelle sauf 1990 et 1991)
- G2 - 1996 : Responsable et encadrement de Travaux Pratiques, Ecole d'été**
Groupement ANRT n°8 "Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage"
Université Catholique de Louvain - TP 4
LOUVAIN LA NEUVE (8-13 juillet 1996), Belgique
- G3 - 1996 : Organisateur de la Journée du Réseau Francilien de Microscopie électronique**
ENSCP,
PARIS (5 déc. 1996)
(80 participants, photocopié des résumés)

Au niveau international :

- G4 - 1992 : Organisateur et membre du Comité Scientifique**
IIIème colloque International de l'ARAAFU
"La Conservation Préventive", UNESCO (8-10 oct. 1992) PARIS
(350 participants, traduction simultanée français-anglais, publication ARAAFU- Paris Panthéon-Sorbonne, 1992)
- G5 - 1995 : Secrétaire Général, organisateur principal et éditeur**
"Symposium international sur la Conservation des Métaux : METAL 95",
SEMUR-EN-AUXOIS (25-28 sept. 95), France
(160 participants, 22 pays, traduction simultanée français-anglais, publication James&James Science Pub., 1997)
- G6 - 1995 : Organisateur et membre du Comité Scientifique**
IVème colloque International de l'ARAAFU
"Restauration-dérestauration- rrestauration", Centre G. Pompidou,
PARIS (5-7 oct. 1995),
(300 participants, traduction simultanée français-anglais,
publication ARAAFU-Paris Panthéon-Sorbonne, 1995)
- G7 - 1998 : Membres du Comité Scientifique et du Comité de Lecture, Président de séance et éditeur**
Symposium international sur la Conservation des Métaux : METAL 98,
DRAGUIGNAN-FIGAGNIERES (mai 98), France
(180 participants, 25 pays, traduction simultanée français-anglais,
publication James&James Science Pub., xxx)
- G8 - 1998 : Président de Séance et organisateur de session**
International Congress of Electron Microscopy, Session : Microscopy in Art and Archaeology
CANCUN (26-30 aout 98), Mexique

PARTICIPATION A DES JURYS DE DOCTORAT

J1 - Doctorat de Tayeb BELDJOUDI

Thèse de Métallurgie Spéciale, Université Paris-Orsay XI, 19 déc. 1995.

Etude électrochimique du rôle de l'aluminium dans le comportement à la corrosion des alliages Magnésium-Aluminium en milieu neutre Na₂SO₄ 0,5 M. Caractérisation des films superficiels formés au cours du temps.

J2 - Doctorat de Xavier HALLOPEAU

Thèse de Métallurgie Spéciale, Université Paris-Orsay XI, 19 déc. 1996.

Etude de l'efficacité inhibitrice d'oxoanions de type XO_yⁿ⁻ sur la corrosion du magnésium pur et d'alliages magnésium-aluminium en milieux aqueux de pH neutre ou basique

J3 - Doctorat de Evanthia IOANNIDOU

Thèse de Physique spécialité Champs, particules, matières, Université P.7-Denis DIDEROT, 7 avr. 1999.

Développement d'une méthode d'analyse par faisceaux d'ions extraits : application à l'analyse des patines des objets en alliages de cuivre du patrimoine

CONTRATS SCIENTIFIQUES (travaux de durée supérieure à 6 mois)

R1 - Etude de l'altération de bronzes de plein air de Rodin - Mécanismes de corrosion

Rapport final sept. 1990

Contrat Ministère de la Culture/CNRS num. 59038 (responsable officiel M. Pernot)

R2 - Etude de l'altération des objets anciens en plomb

Rapport intermédiaire mars 1993.

Rapport final juin 1993.

Contrat Laboratoire Arc'Antique (Ministère de la Culture)/ADFAC/Laboratoire d'Etude de la Corrosion
Réf. ADFAC 92/879 (responsable officiel Pr C. Fiaud)

R3 - Improvement of Means of Measurement on Archaeological Copper Alloys for Characterization and Conservation (IMMACO)

Programme Normes, Mesures et Essais - WP3

Programme Européen (responsable officiel WP3 et WP6 : Pr C. Fiaud)

COLLABORATIONS ET ENGAGEMENT SCIENTIFIQUE

- **Laboratoire de conservation-restauration (CNRS/CRA Valbonne Sophia Antipolis, Draguignan)**, conseils et échanges scientifiques,
- ***Institut de Recherche en Restauration et en Archéologie et Paléométallurgie** (Compiègne), membre du Comité Scientifique, études ponctuelles, conseils pour la définition des programmes de recherche.
- ***Maîtrise de Sciences et Techniques de Conservation et Restauration des Biens Culturels** (Université Panthéon-Sorbonne), enseignement
- **Laboratoire de Recherche des Musées de France** (Palais du Louvre, Paris), conseils et échanges scientifiques
- **Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques** (Champs sur Marne), échange et expertises
- ***Groupe Valectra EDF-GDL** (Saint Denis), conseils et échanges scientifiques
- **Institut Français de Restauration des Oeuvres d'Art** (Paris), enseignement, recherche (authentification bronzes romains).
- ***Membre du Comité de Lecture** (depuis 1989) de la revue Conservation-Restauration des Biens Culturels (CRBC), seule revue française dans le domaine de la Conservation-restauration.
- **Centre de Conservation du Canada** (Ottawa), conseils et échanges scientifiques (contact : Dr Jean TETREAULT)
- **Laboratoire de conservation de la Freer Gallery of Art**, échanges scientifiques (Smithsonian Institute, Washington DC, contact : Dr Tom CHASE).

ANNEXE I

Curriculum Vitae

Luc ROBBIOLA

Depuis août 1990, **Ingénieur de Recherche CNRS (UMR7575)** - Electrochimie Analytique et Chimie Appliquée- (Directeur : Dr Jacques DEVYNCK)
Responsable du Service de Microscopie Electronique et Microanalyse X de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

CNRS - (UMR 7575)
Service de Microscopie Electronique
ENSCP
11 rue Pierre et Marie Curie
75005 PARIS

(+33) (0) 1 44 27 6709 / fax (+33) (0) 1 44 27 67 10
robbiola@ext.jussieu.fr

Cursus

- Février 1990 : **Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), spécialité Métallurgie** (Caractérisation de l'altération d'alliages Cu-Sn archéologiques - mécanismes de corrosion).
- Septembre 1985 : **Maîtrise de Sciences et Techniques** de Conservation et Restauration des Oeuvres d'Art et Objets Archéologiques et Ethnologiques (Université Panthéon-Sorbonne, Paris I).
- Juin 1984 : **Maîtrise de Chimie-Physique** (Université Paris VI)

Expériences professionnelles

- Janvier à Juillet 1990 : **Secrétaire Général Adjoint du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques.**
- 1987-1988-1989 : **Chercheur au Laboratoire de Corrosion de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et au Laboratoire de Recherche des Musées de France** (Palais du Louvre, Paris)
- Octobre 1985 à Décembre 1986 : Service National effectué au titre d'**Attaché Scientifique** auprès du Consulat Général de France, et **Chercheur Associé à l'Université de Hong Kong**. Chargé de mettre en place une Antenne "Science-Art" en Asie.

Enseignement scientifique :

- 8-13 juil. 1996 : Coordinateur et animateur TP - Ecole d'Eté de Microanalyse et de Microscopie Electronique Balayage (Groupement ANRT - Université Catholique de Louvain la Neuve) - Belgique
- 1995-1997 : Enseignement à l'Institut Français de Restauration des Oeuvres d'Art (20 heures/an)
- Depuis 1991 : Formation de scientifiques à la microscopie électronique à balayage (Meb) et à l'analyse EDS sur Meb (4 à 8 chercheurs par an)
- Mai 1991 : Cours et TP de formation permanente de Techniciens Sup. de BP Lavéra - Méthodes de mesures électrochimiques appliquées à la corrosion (10 heures)
- 1989-1996 : Cours à la Maîtrise de Sciences et Techniques de l'Université Paris I (4 h. par an) - Méthodes d'analyses et de caractérisation structurale de matériaux métalliques anciens

Expertise scientifique :

- Etude et recherche sur l'état de statues de plein-air de Rodin en alliages base cuivre, en vue d'une campagne de restauration (Musée Rodin - Paris et Meudon) - 1989-1990.
- Expertise de l'état d'altération d'objets en fer et en alliage base cuivre provenant d'une épave sous-marine (Musée de la Marine - Société Elf) - Septembre 1989.
- Expertises ponctuelles, notamment fissuration et corrosion de wagon-citernes, diagnostic des états de surface de monuments exposés à l'atmosphère urbaine, expertise d'oeuvres d'art, altération de dépôts de miroirs optiques ...

Formations permanentes

- septembre 1994 : Microscopie électronique à transmission (Vitry-CECM)
- 4-7 fév. 1992 : Mesures d'impédance appliquées à l'électrochimie
Stage LP15-CNRS/Paris VI, Resp. C. GABRIELLI.
- 11-17 sep. 1987 : Traitements de surface et protection contre la corrosion
Ecole d'été du CNRS, Aussois.

Langues :

- Anglais : lu, écrit, parlé
- Italien : lu, parlé

Stages archéologiques et de conservation-restauration :

- Septembre 1992 : Campagne de fouilles archéologiques - site médiéval du Piémont, La Torre d'Orba (Italie, Ecole Française de Rome).
- Septembre 1985 : Campagne de prospection - sites médiévaux Lombards - Pouilles (Italie, Ecole Française de Rome).
- Août 1983, 1984 et 1985 : Campagnes de fouilles archéologiques - site médiéval du Latium, Caprignano (Italie, Ecole Française de Rome).
- Juillet-Août 1982 : Stage de restauration de peintures murales gallo-romaines (Haute-Vienne, Université Paris I).
- Juillet 1980-1981 : Campagnes de fouilles archéologiques - site gallo-romain, Saint-Germain-les-Belles (Haute-Vienne, Université Paris I).

ANNEXE II

Publications sélectionnées

P9. ROBBIOLA L., BLENGINO J.-M., FIAUD C.,
Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys, Corrosion Science 40 (1998) 2083-2111.

O15. ROBBIOLA L., PEREIRA N., THAURY K., FIAUD C, LABBÉ J.-P,

Decuprification phenomenon of Cu-Sn alloys in aqueous solution at nearly neutral pH condition, in METAL 98, Ed. W. Mourey & L. Robbiola, James & James Science Publ., London (1998) 136-144.

ANNEXE III

Publications (1ère page/ 1st page)

ETUDE DE LA CORROSION DE BRONZES ARCHEOLOGIQUES DU FORT-HARROUARD: ALTERATION EXTERNE ET MECANISME D'ALTERATION STRATIFIEE

Luc Robbiola, Inocencia Queixalos, Loïc-Pierre Hurtel, Michel Pernot et Claude Volfovsky

Résumé—Les altérations d'objets en bronze de l'Age du Bronze provenant du site archéologique du Fort-Harrouard (France) ont été étudiées dans un premier temps en fonction de leur aspect externe et de la composition élémentaire du métal sain. Une relation entre la composition de la surface apparente des couches passives et la composition du métal sain a été mise en évidence. Dans un deuxième temps, l'observation d'une coupe métallographique d'un des bronzes a permis de distinguer des faciès de corrosion liés à la géométrie de l'objet: la stratification des produits de corrosion et l'altération inter- et transgranulaire rayonnante. L'existence d'une microstructure fantôme induit l'hypothèse d'un mécanisme d'altération par stratification, qui peut s'expliquer par la croissance de produits de corrosion dans des fissures orientées, et dans lequel n'intervient pas de précipitation périodique.

1 Introduction

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la caractérisation des corrosions d'objets archéologiques en alliage cuivreux. Le large domaine que représente l'étude de ces altérations a pour but d'améliorer les connaissances dans les domaines de la restauration et la conservation de ces objets ainsi que de découvrir d'éventuels critères d'authentification.

L'influence du milieu d'enfouissement, d'importance reconnue par de nombreux auteurs ayant étudié la corrosion des métaux archéologiques [1-4], est un facteur souvent délicat à considérer. Les travaux de Tylecote [5] et plus récemment ceux de MacLeod [6] en soulignent l'intérêt mais également la complexité.

Aussi, afin de minimiser le rôle du milieu environnant, une étude comparative a été réalisée à partir d'un corpus d'objets en bronze. Ces objets ont en commun: leur condition d'enfouissement

pendant environ 30 siècles, leur alliage de base et leur forme générale.

Cette démarche a permis de caractériser l'aspect et la composition des surfaces altérées, plus particulièrement des couches passives, en relation avec la géométrie et la composition élémentaire propre à chaque objet.

Au delà de la caractérisation des couches passives, il est important de tenter de comprendre les mécanismes qui conduisent à une corrosion dégradante de l'objet, ce qui est très souvent le cas.

Ainsi, la seconde partie de cet article présente une étude détaillée de la coupe longitudinale d'une tête d'épingle enroulée appartenant à ce corpus. Elle a permis de relier les différents faciès d'altération à la géométrie et à la microstructure de l'objet. Elle a permis également de proposer un mécanisme de formation pour des corrosions stratifiées contenant un petit nombre de couches.

2 Présentation du corpus et du site archéologique

Un choix de 29 objets en bronze provenant du site archéologique du Fort-Harrouard (France) a été effectué au Musée des Antiquités Nationales à Saint-Germain-en-Laye (France). Ces objets ont été sélectionnés en fonction de l'état apparent de leur surface (bronzes totalement corrodés à peu corrodés), et de leur forme (principalement de forme longiligne). Datant de l'Age du Bronze Moyen et Final, ce sont essentiellement des objets de petites tailles (inférieures à 20cm): épingles, barres, poinçons, morceaux de lame, ciseaux, têtes d'épingle, fragments de hache, pointes de lance et rasoirs.

Le site du Fort-Harrouard se situe à environ 100km à l'ouest de Paris, dans la commune de Sorel-Moussel (Eure-et-Loir). Il a été occupé du Néolithique Moyen au second Age du Fer, avec une interruption entre la fin de l'Age du Bronze

Reçu le 10 août 1987

Nouvelle contribution à l'étude des mécanismes de corrosion des bronzes de plein air : caractérisation de l'altération de bronzes de Rodin

L. Robbiola *, L.-P. Hurtel **

* CNRS - URA 216, Laboratoire de Corrosion de l'ENSCP, Paris

** LRMF, Palais du Louvre, Paris

Afin d'établir le degré de dégradation des bronzes de Rodin exposés en plein air, la caractérisation des surfaces corrodées a été réalisée sur un ensemble de statues situées dans les jardins du Musée Rodin à Paris et à Meudon. Il existe un comportement général à la corrosion des bronzes (alliages Cu-Sn) de plein air qui se traduit par la formation de différents types d'altération de surface. Ces derniers sont principalement fonction des modes d'action de l'eau en surface ; l'importance des effets décapants des eaux de pluie est mise en évidence. Un schéma général de la formation des « patines » des bronzes de plein air est alors proposé. Les données obtenues sont ensuite discutées dans l'optique de leur conservation-restauration : diagnostic des états de surface et traitements à appliquer.

■ INTRODUCTION

La vision des statues en bronze exposées en plein air, dont les socles présentent de nombreuses traînées vertes de sels de cuivre, illustre quotidiennement le problème de leur dégradation. Cette dernière, de plus en plus marquée, nécessite pour l'enrayer une connaissance approfondie des processus de corrosion. Dans ce contexte, la conservation-restauration des œuvres en bronze d'Auguste Rodin ayant été envisagée par le Musée Rodin, la caractérisation des surfaces corrodées

a été conduite dans le double but d'établir un diagnostic des altérations pour les futurs traitements de conservation et d'accroître la compréhension des mécanismes de corrosion des bronzes, base indispensable pour déterminer l'efficacité des nouveaux procédés d'intervention. En effet, si les traitements actuels de restauration permettent de redonner une lisibilité, ils sont souvent insuffisants pour enrayer la dégradation à bref ou moyen terme.

Cette étude a porté sur une sélection de six œuvres en bronze de Rodin. Un examen visuel systématique a tout d'abord été conduit afin de déterminer les différents types d'altération de surface. Des produits de corrosion, caractéristiques de chaque type de surface, ont ensuite été prélevés par grattage mécanique, puis analysés à l'aide de différentes techniques — spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)*, diffraction des rayons X et, pour quelques échantillons, analyses par protons induisant l'émission de rayons X (PIXE)** et par spectrométrie d'émission dans l'ultraviolet.

Pour chaque œuvre, l'alliage sain a également été analysé à partir de prélèvements mécaniques.

Il ne nous a pas été possible d'effectuer de coupes métallographiques afin de déterminer la microstructure de l'alliage et des couches de corrosion, ni d'examiner l'intérieur des statues afin d'en évaluer l'état.

Présentation des œuvres étudiées

Six monuments de Rodin ont été sélectionnés. Exposés en atmosphère urbaine dans les jardins du Musée Rodin à Paris et à Meudon (près de Paris), ils n'ont subi aucune restauration antérieure. Il s'agit d'œuvres majeures de l'artiste (tabl. I).

Réalisées par la fonderie d'Alexis Rudier entre les années 1880 et 1920, les bronzes sélectionnés sont de dimensions importantes et, mise à part la Défense (N° 2 du tableau I), ils ne présentent pas de traces de dorure. Ce cas particulier de dorure ne sera pas développé ici.

APPORT DE L'ANALYSE STATISTIQUE DES PRODUITS DE CORROSION A LA COMPREHENSION DES PROCESSUS DE DEGRADATION DES BRONZES ARCHEOLOGIQUES

Luc ROBBIOLO* et Christian FLAUD*

Résumé: L'analyse élémentaire des composés de corrosion de trois bronzes monophasés, représentatifs d'un corpus d'objets de l'Age du Bronze, a été effectuée par microanalyse X sur microscope électronique à balayage. Les variations des teneurs des principaux éléments chimiques dans les couches de corrosion ont été caractérisées. Un modèle de formation des deux principales structures de corrosion des bronzes archéologiques enfouies est proposé. La dissolution sélective du cuivre de l'alliage peut être contrôlée par deux types de processus de transport: l'un, par les cations du cuivre issus de l'oxydation de l'alliage, l'autre par les espèces anioniques de l'électrolyte du sol. Un état stationnaire est probablement atteint après des durées d'enfouissement de quelques dizaines d'années. La corrosion n'évolue alors que localement sur l'objet.

Abstract: The analysis of the corrosion products of three single phase bronzes, representative of a corpus of Bronze Age objects, was conducted by X-ray microanalysis on a scanning electron microscope. The variations of the main chemical species found in the corrosion products have been characterized. A growth model is suggested to explain the two main corrosion structures observed on archaeological bronzes. The selective dissolution of the copper from the alloy can occur via two mechanisms controlled by mass transfer: one in relation with the copper cations, and the other one which is dependent on the diffusion of anionic species. A stationary state is probably reached few decades after the burial. Then, the corrosion process can evolve locally.

Mots-clés: Corrosion, alliage Cu-Sn, sol, archéologie.

Key-words: Corrosion, Cu-Sn alloy, soil, archaeology.

La corrosion d'un matériau métallique archéologique enfoui est souvent considérée comme une altération majeure. Elle dénature non seulement l'objet mais limite aussi son exploitation scientifique à partir de la caractérisation du métal sain /1, 2/. Cependant, on peut aussi considérer la corrosion comme une donnée supplémentaire de l'histoire de l'objet - la corrosion étant, par définition, l'ensemble des interactions physico-chimiques entre un matériau métallique et son environnement, au cours du temps. Par exemple /3/, pour les bronzes archéologiques (alliage Cu-Sn), certaines «patines» portent l'empreinte du sol d'enfouissement (sol calcaire, argileux...). Cette information révélée par

la corrosion devient alors un critère d'authentification - nécessaire, mais non suffisant - de bronzes anciens dont le contexte archéologique est inconnu.

Cette approche, qui considère la corrosion comme un document supplémentaire à exploiter, nécessite cependant une connaissance approfondie de la nature des patines naturelles et des processus qui conduisent à leur formation.

Récemment, nous avons montré /4/ que le processus majeur de la corrosion d'un bronze se traduit à la fois par la dissolution sélective du cuivre de la phase alpha de l'alliage et par la formation de composés d'étains, amorphes, qui restent dans l'altération. Nous avons

/1/ SWANN, C. P., FLEMING, S. J. and JAKSIC, M., Recent applications of PIXE spectrometry in archaeology I. Characterization of bronzes with special consideration of the influence of corrosion processes on data reliability, *Nucl. Instr. and Meth.*, B64 (1992) 499-504.

/2/ DEMORTIER, G., BODART, P. et HACKENS, T., Analyse de monnaies de bronzes grecques au moyen de la méthode PIXE et par activation aux neutrons rapides - problèmes de méthode, *La Revue d'Archéométrie* 3 (1983) 63-72.

/3/ HURTEL, L. P., ROBBIOLO, L., FORMIGLI, E., et LAHUSEN, G., Two bronze roman half portraits of Augusta and Livia from the Louvre Museum: historical and technical studies, *Archaeometallurgia, Ricerche e Prospettive* - ATTL, Ed. Clueb Bologna (1992), à paraître.

/4/ ROBBIOLO, L. et FLAUD, C., Corrosion structures of long-term burial Cu-Sn alloys-Influence of the selective dissolution of copper, International Symposium on Control of Copper and Copper Alloys Oxidation, July (1992), sous presse dans *Mém. Et. Scien. Rev. Mét.*

Purification d'une poudre d'éponge de titane par plasma inductif haute fréquence. Partie I: caractérisation macro- et microscopique de la composition des échantillons de titane élaborés

P. Jolivet, D. Morvan, J. Amouroux, J.L. Pastol* et L. Robbiola**

Laboratoire des Réacteurs Chimiques en Phase Plasma, Université Paris VI, E.N.S.C.P., 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

**CECM/CNRS, 15 rue Georges Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine, France*

***Laboratoire de Corrosion, UA 216 CNRS, E.N.S.C.P., 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05, France*

Résumé

L'objectif de ce travail est de purifier une poudre d'éponge de titane, élaborée en bain de sels fondus par la Société Extramet. La poudre a été traitée par un plasma inductif Ar ou Ar/H₂ dans deux installations de 8 et 20 kW. Les éléments à éliminer peuvent être classés en plusieurs catégories, selon qu'ils sont solubles dans la matrice (Fe en solution solide de substitution, O en insertion) ou insolubles (Na et Ca). Afin d'augmenter le taux d'élimination des éléments de la première catégorie, nous avons introduit dans la poudre à purifier des composés fluorés alcalins ou alcalino-terreux, destinés à agir comme laitier extracteur. En fonction des différentes conditions opératoires, la composition des échantillons élaborés a été déterminée par activation neutronique ou par analyse des gaz dans les métaux. La répartition microscopique dans la matrice Ti de certaines impuretés résiduelles (Fe, Ca, F, O) a été mesurée par microscopie électronique à balayage et analyse X en ligne.

Summary

The objective of this work was to up-grade a titanium sponge powder, supplied by the Extramet Company. Thus, we used two experimental RF plasma torches (8 and 20 kW). Because of its elaboration in a molten salt bath, the starting powder still contains impurities. These can be divided into two categories: the soluble ones (eutectoid formers, like Fe, or interstitials, like O) and the insoluble ones, like Na and Ca. Elimination rate for the first category was increased by using an alkaline or alkaline-earth fluoride slag. For different operating conditions the chemical composition of the as-produced samples was determined by neutronic activation and gas analysis. Furthermore, the microscopic segregation of several residual impurities (Fe, Ca, F, O) was investigated by scanning electron microscopy and EDX analysis.

I INTRODUCTION

Les applications métallurgiques des plasmas, que ceux-ci soient constitués

CORROSION STRUCTURES OF LONG-TERM BURIAL Cu-Sn ALLOYS - INFLUENCE OF THE SELECTIVE DISSOLUTION OF COPPER

L. ROBBIOLA, C. FIAUD
URA 216 CNRS - Laboratoire Corrosion ENSCP
11 rue P. et M. Curie
F-75005 PARIS

ABSTRACT.

In order to improve the understanding of the corrosion mechanisms of archaeological tin-bronzes, various techniques are used to analyse a corpus of corroded bronzes. Two main structures of corroded surfaces are characterized. The first one has several layers : external layer(s) of Cu II compounds, an intermediate layer of Cu I oxide above an internal layer with chlorides and a higher amount of tin than in the bulk alloy. The original surface is generally destroyed. The second structure is a two-layer structure which protects and reveals the original surface. The outermost layer is uniform and amorphous. It contains soil components and also an important amount of tin (probably hydrated tin oxide). Both cases reveal that the main corrosion phenomenon of tin-bronze is the selective dissolution of copper.

1. INTRODUCTION

The long-term burial of bronzes (Cu-Sn alloys) creates a subsequent corroded surface which can be protective but can also be active (1,2,3). A literature review reveals that the current model of the structural relationships between the various corrosion products can be described as an outermost green cupric corrosion layer (basic chlorides or carbonates) above an internal cuprous oxide layer staying on the uncorroded alloy (2,3,4). So the structural model of bronze corrosion is generally regarded as equivalent to that of copper. Destannification - the process in which the tin is preferentially dissolved from the alloy - is supposed to be a common feature of archaeological bronzes (3,4). In addition to the current model, other corrosion structures have been observed and studied by a combination of different analytical techniques. From these, important amounts of tin corrosion products have been detected either in complex lamellar corrosion structures or in the case of high-tin bronzes often in relation with the presence of "ghost" corroded dendrites (5,6).

Consequently, in order to conserve these historical, technological and sometimes artistic metallic materials, these corrosion patterns must be well understood. The aim of this work is to improve the understanding of the corrosion mechanisms of archaeological bronzes, in order to allow a diagnosis of the degradation state of the artefacts. In this paper, we will focus on the characterization of the structure of the corrosion product and will analyse the relationship between the outermost surface and its composition.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS

So far, the above mentioned results have often been obtained from the examinations of various isolated objects with differing cultural and geographic origins, without taking into account their composition, microstructure and the corrosive conditions. We decided to select samples on the basis of the following criteria :

- artefacts of a "poor" museal interest, which are similar in size (no more than 20 cm

Influence of Homogenization and Artificial Aging Heat Treatments on Corrosion Behavior of Mg-Al Alloys^{*}

T. Beldjoudi, C. Fiaud, and L. Robbiola^{*}

ABSTRACT

The influence of heat treatment on corrosion behavior of magnesium-aluminum (Mg-9Al) alloys was investigated by studying the electrochemical properties of Mg-9Al in the solution-treated (T4) and artificially aged (T6) conditions. The alloys' properties were compared to those of pure Mg, the intermetallic $Mg_{17}Al_{12}$ phase, and different Mg-Al-based alloys (Mg-3Al, AZ91). The Mg-9Al alloy exhibited better corrosion resistance in the T6 condition than in the T4 condition because of the intermetallic $Mg_{17}Al_{12}$ precipitates present in the T6 alloy. The mechanism responsible for this behavior was attributed to a more protective porous film on the T6 matrix alloy than on the T4 alloy. Addition of zinc did not modify these results. Localized corrosion testing showed the Mg-Al alloys were attacked preferentially in relation to magnesium silicide (Mg_2Si) precipitates which were characterized clearly using metallurgical examinations.

KEY WORDS: artificial aging, corrosion resistance, heat treatment, homogenization, magnesium-aluminum alloys, microstructure, surface film

INTRODUCTION

Use of magnesium (Mg) alloys in the light metallic materials industry can be limited by the alloys' corrosion resistance, which is pronounced in the

presence of metallic impurities or in chloride environments.¹ Several studies have shown addition of aluminum (Al) with small amounts of manganese (Mn) and zinc (Zn) decreased the corrosion rate of Mg.²⁻⁴ Corrosion behavior of Mg-Al alloys, particularly similar to Mg alloy AZ91E (UNS M1919)⁽¹⁾ is influenced by Al distribution in the Mg matrix, which is affected by heat treatment (solution-treated [T4] or artificially aged [T6]). Aging to T6 temper precipitates intermetallic $Mg_{17}Al_{12}$, which is inert to the chloride solution unlike the Mg solid solution.⁵ It is supposed that the $Mg_{17}Al_{12}$ phase acts as a corrosion barrier.^{4,5}

Metallurgical examinations and electrochemical techniques were used to study the relationship between the microstructure and the corrosion behavior of Mg-9Al alloys in the T4 and T6 conditions.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Materials

Mg-9Al, Mg-3Al, and $Mg_{17}Al_{12}$ specimens were obtained separately by cooling a melt from the pure components with impurity levels controlled. AZ91 specimens of type E were prepared by casting commercial-purity melt. Iron (Fe), nickel (Ni), and copper (Cu) contaminants were controlled to low levels. Weight compositions of specimens are given in Table 1. All of the samples were prepared from the ingot mashing to a billet.

The homogenizing treatment T4 of Mg-Al alloys was performed at 390°C, 400°C, and 410°C for 8 h each followed by quenching in an air jet. The T6 heat

^{*} Submitted for publication August 1992; in revised form, April 1993.
^{*} CNRS-UA 216, Laboratoire d'Etudes de la Corrosion, 11 rue P. et M. Curie, F-75005, Paris, France.

⁽¹⁾ UNS numbers are listed in *Metals and Alloys in the Unified Numbering System*, published by the Society of Automotive Engineers (SAE) and cosponsored by ASTM.



0010-938X(94)00160-X

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF CORROSION LAYERS FORMED ON IRON IN A SODIUM CARBONATE-BICARBONATE CONTAINING ENVIRONMENT

J. M. BLENGINO,^{†*} M. KEDDAM,[†] J. P. LABBE[‡] and L. ROBBIOLO[§]

[†]Physique des Liquides et Electrochimie, UPR 15 CNRS, associé à l'Université Pierre-et-Marie-Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

[‡]Laboratoire de Corrosion, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

[§]Electrochimie Analytique et Appliquée, URA 216 CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

Abstract—Corrosion layers developed on iron in a carbonate-bicarbonate environment in the active-passive potential range have been studied, in relation with Stress Corrosion Cracking (SCC) phenomena, by various physico-chemical techniques: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Infrared Spectrometry (IRS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectrometry (EDS). The chemical and electrical natures of the corrosion deposits, as well as surface morphologies, have been investigated. The influences of both formation temperature and time have been taken into account.

INTRODUCTION

Corrosion processes for iron and mild steels in carbonate-bicarbonate solutions have been extensively studied in relation with intergranular Stress Corrosion Cracking (SCC) phenomena in gas or oil transportation pipelines buried in soil and subjected to cathodic protection.¹ SCC occurs in a narrow potential range (situated at the active-to-passive transition) as a result of a competition between film growth and metal dissolution induced by mechanical breakdown of the passive layer. Electrochemical-mechanical interactions for this system have been studied elsewhere.²

It is now very generally admitted that surface layers are closely involved in this kind of damage. Very few results are available about the nature and physico-chemical properties of the corrosion deposits on iron in an HCO_3^- -rich environment, and their part in cracking mechanisms. Much of the previous work was performed near room temperature,^{3,4} and most authors, even if electrochemical results obtained at temperatures as high as 75°C are present, do not take into account the fact that the nature of the chemical compounds built up in the corrosion layers may be different from that in 25°C conditions.⁵ These studies point out or even postulate the presence of mainly $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeCO_3 (siderite) and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite)—and sometimes Fe_3O_4 (magnetite)—as solid species, together with complexes such as

*Present address: Laboratoire Valectra, Electricité de France, 6 rue Ampère, 93206 Saint-Denis Cedex 01, France.

Manuscript received 16 June 1994; in amended form 7 October 1994.

CORROSION RESISTANCE AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF Mg AND AZ91E ALLOY IN AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS. INHIBITING EFFECT OF XO_y^{n-} IONS

X. Hallopeau,¹ T. Beldjoudi,¹ C. Fiaud¹ and L. Robbiola²

¹Laboratoire d'Etudes de la Corrosion, ²Service de Microscopie
Electronique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11 rue P. et M. Curie, 75005 Paris, France

ABSTRACT

The effect of inorganic inhibiting anions of the XO_y^{n-} type has been studied on the corrosion behaviour of Mg and AZ91E alloy in relation to the effect of the pH of the solution. The electrochemical behaviour (I-E curves) was investigated in 0.5M Na_2SO_4 aqueous solution at room temperature. The corroded surfaces were characterised in order to determine the structure and the composition of the corrosion products (SEM, X-ray microanalysis, IRS).

Results showed that in alkaline conditions, a major inhibiting effect was observed for SiO_3^{2-} in relation with the presence of Al at the surface and, in neutral conditions, CrO_4^{2-} had an inhibiting effect mainly related to the protection of the Mg component.

INTRODUCTION

Mg-Al alloys, which are attractive metallic materials due to their very low density, are also very sensitive to aqueous corrosion, even if Al additions notably increase their resistance by comparison with pure Mg [1-3]. Recent studies have shown that Mg-Al dissolution resulted in the growth of a surface layer, consisting mainly of magnesium hydroxide and oxide, with addition of Al species when the corrosive solution is in the neutral or slightly alkaline pH range [2,4]. Little work has been devoted to the investigation of inhibiting molecules for the aqueous corrosion of Mg-Al alloys [5].



Pergamon

Corrosion Science, Vol. 37, No. 4, pp. 621–643, 1995
 Copyright © 1995 Elsevier Science Ltd
 Printed in Great Britain. All rights reserved
 0010-938X/95 \$9.50 + 0.00

0010-938X(94)00160-X

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF CORROSION LAYERS FORMED ON IRON IN A SODIUM CARBONATE-BICARBONATE CONTAINING ENVIRONMENT

J. M. BLENGINO,^{†*} M. KEDDAM,[‡] J. P. LABBE[‡] and L. ROBBIOLO[§]

[†]Physique des Liquides et Electrochimie, UPR 15 CNRS, associé à l'Université Pierre-et-Marie-Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

[‡]Laboratoire de Corrosion, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

[§]Electrochimie Analytique et Appliquée, URA 216 CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

Abstract—Corrosion layers developed on iron in a carbonate-bicarbonate environment in the active-passive potential range have been studied, in relation with Stress Corrosion Cracking (SCC) phenomena, by various physico-chemical techniques: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Infrared Spectrometry (IRS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectrometry (EDS). The chemical and electrical natures of the corrosion deposits, as well as surface morphologies, have been investigated. The influences of both formation temperature and time have been taken into account.

INTRODUCTION

Corrosion processes for iron and mild steels in carbonate-bicarbonate solutions have been extensively studied in relation with intergranular Stress Corrosion Cracking (SCC) phenomena in gas or oil transportation pipelines buried in soil and subjected to cathodic protection.¹ SCC occurs in a narrow potential range (situated at the active-to-passive transition) as a result of a competition between film growth and metal dissolution induced by mechanical breakdown of the passive layer. Electrochemical-mechanical interactions for this system have been studied elsewhere.²

It is now very generally admitted that surface layers are closely involved in this kind of damage. Very few results are available about the nature and physico-chemical properties of the corrosion deposits on iron in an HCO_3^- -rich environment, and their part in cracking mechanisms. Much of the previous work was performed near room temperature,^{3,4} and most authors, even if electrochemical results obtained at temperatures as high as 75°C are present, do not take into account the fact that the nature of the chemical compounds built up in the corrosion layers may be different from that in 25°C conditions.⁵ These studies point out or even postulate the presence of mainly $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeCO_3 (siderite) and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite)—and sometimes Fe_3O_4 (magnetite)—as solid species, together with complexes such as

*Present address: Laboratoire Valectra, Electricité de France, 6 rue Ampère, 93206 Saint-Denis Cedex 01, France.

Manuscript received 16 June 1994; in amended form 7 October 1994.

APPRENDRE A LIRE LA CORROSION DES BRONZES ARCHEOLOGIQUES

Luc ROBBIOLA - Programme de Recherche Franco-Allemand pour la
Conservation des Monuments Historiques, Champs-sur-Marne

Jean-Michel BLENGINO, Laboratoire de Physique des Liquides et
Electrochimie, Université Paris VI.

Introduction .

Pour tous les objets métalliques à dimension historique et culturelle se pose le problème crucial de leur préservation. Bien que nous assistions à une prise de conscience des conditions précaires de stockage ou d'exposition auxquelles sont soumis nombre de vestiges archéologiques, la science de la conservation des matériaux métalliques archéologiques est encore mal maîtrisée et les connaissances insuffisamment unifiées.

Dans le cas des bronzes, la connaissance de l'altération (essentiellement la corrosion) doit permettre d'établir un diagnostic de l'altération et, au-delà du simple critère d'authentification, de décrypter les informations véhiculées par les structures de corrosion.

Dans ce contexte, l'intérêt de cette étude est double:

- d'une part, souligner la nécessité de développer la lecture des informations archéologiques révélées par les altérations, sans avoir nécessairement recours à un examen métallographique.
- d'autre part, prévoir l'évolution de l'altération ultérieure de l'objet et, par là-même, ouvrir la voie à la notion de diagnostic.

Ce dernier point s'applique directement à la conservation préventive des bronzes exhumés : une juste évaluation de l'objet permet un juste choix du mode d'action à envisager en vue de sa préservation et de son exploitation.

*Restoration, analyses et Travail du métal,
Eq. Sup. Archéol. D. R. Val d'Oise, 8 Janv. 1989.*

by this way are

solubility of the
salt without

change of
the high
27. to 33.
the arc
dual expe-

the Ilmenauer
for vitreous
a larger
allows to
diameter. The
a plate vol-
1989 the fur-
silica for

der TH

der TH

4.

REFINING OF TITANIUM SPONGE POWDERS WITH FLUORIDE SLAGS AND/OR METALLIC CALCIUM BY ARGON RF PLASMA MELTING

P. Jolivet, D. Morvan, J.L. Pastol*, L. Robbiola**, J. Amouroux

Laboratoire de Génie des Réacteurs Plasmas - University of Paris VI
ENSCP 11, rue P. et M. Curie - 75231 PARIS CEDEX 05 - France

* CECM/CNRS - 15, rue G. Urbain - 94400 VITRY-SUR-SEINE - France

** Laboratoire de corrosion - UA 216 CNRS
ENSCP 11, rue P. et M. Curie - 75231 PARIS CEDEX 05 - France

Abstract

The objective of this work was to upgrade titanium sponge powders using a molten slag of alkaline-, alkaline-earth fluoride with or without an addition of metallic calcium. The addition of 1.5 atom. % of fluorine through LiF, NaF or CaF₂ to a 7 g pellet of titanium powder led to a better elimination of the major metallic impurity: Fe. This result pointed out the role of the slag properties on the modification of the surface tension forces between the particles and on the evaporation of iron. Thus, the local microstructures and compositions were investigated using both optical and scanning electron microscopy (SEM) and EDS X-ray analysis. Meanwhile, the efficiency of the plasma process has also been investigated during the treatment by following the intensities of several Fe and Ti emission spectral lines. Evaporation profiles along titanium ingots were drawn and spectroscopic temperature measurement (Fe lines) has been carried out. Finally, a mechanism of iron elimination involving perovskite type compounds, was proposed.

1. Introduction - Starting materials

Plasma process seems to be very convenient for the melting of reactive metals like titanium and its alloys. The objective of this work was to investigate the production of commercially pure titanium from iron rich titanium sponge powder by using radio-frequency (RF) plasma melting. The Fe content ($[Fe] = 6\text{--}400\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) of the initial mixture of powders is higher than the quality level #1 of ASTM standard B-265 which tolerates up to 0.2 weight % of iron.

The alkaline or alkaline-earth fluorides are used as a synthetic slag which has to meet the following main specifications: its boiling point must be higher than 1668 °C (melting point of titanium) to achieve thermal stability, its miscibility with liquid impurities must be higher than that of liquid titanium, so that extraction occurs. Figure 1 shows the dependence of the vapor pressure of different metals on temperature and the boiling points of various fluoride chemicals. Calcium fluoride is the most thermally stable (2500 °C) and therefore, is one of the major components of the slags in extractive metallurgy field. The chemical effect of 1.5 atom. % of fluorine element on iron elimination was investigated and thus, LiF, NaF and CaF₂ were added to the initial powder. The titanium sponge powder ($\approx 50\text{ }\mu\text{m}$) was supplied by the CEREX-EXTRAMET Company (Annemasse, France) and pellets of 7 or 20 g were made by cold pressing (2.9 MPa), in order to have reproducible shapes.

CARACTERISATION DES PRINCIPAUX TYPES D'ALTERATION DES OBJETS ANCIENS EN PLOMB

A. HARCH*, L. ROBBIOLO*, C. FIAUD*, M. H. SANTROT**

*ENSCP, Laboratoire d'Etude de la Corrosion, 11 rue P. et M. Curie, 75005 Paris, France.

** Musée Dobrée, Laboratoire Arc'Antique, 26 rue de la haute-forêt, 44300 Nantes, France.

Résumé :

Cet article détermine les principaux types d'altération des objets anciens en plomb. Ce travail s'inscrit dans un programme de recherche visant à répondre au problème de conservation des plombs, à l'intérieur des locaux. L'étude porte sur un corpus d'objets archéologiques d'époque médiévale. La caractérisation macroscopique des surfaces corrodées a permis de distinguer deux types d'aspect de surface. Le type I correspond aux aires préservées et lisibles. Le processus de corrosion mis en jeu est généralisé. Le type II est attribué aux aires non lisibles, voire détruites. Ce deuxième type d'aspect de surface se traduit par différentes morphologies d'altération dont le processus de corrosion est localisé (ponctuel ou étendu). La caractérisation microscopique montre, dans le cas des surfaces de type I, qu'il existe des microfissures et des piqûres sur des surfaces uniformes. L'identification des produits de corrosion montre, outre les produits de corrosion du plomb (cérusite et hydrocérusite), la présence de composés organiques, de nature complexe, et difficiles à identifier. La corrosion des objets anciens en plomb à l'atmosphère est régie par un processus localisé, probablement en relation avec l'adsorption de composés organiques et la présence d'impuretés ou d'éléments d'addition dans le métal ou l'alliage sain.

Mots-clés : Corrosion à l'atmosphère, morphologie d'altération, plomb ancien, archéologie.

1- INTRODUCTION

La conservation des matériaux métalliques anciens a principalement deux objectifs. Le premier est de stabiliser le matériau métallique pour limiter sa corrosion dans l'atmosphère du musée ou de la réserve. Le second est de faciliter la lisibilité de l'objet, par exemple : retrouver la surface "originelle" en dégageant les produits de corrosion. Ces opérations, la stabilisation et le dégagement de la surface, ne sont pas sans danger pour le vestige archéologique. Pour éviter des réactions secondaires à long terme, il faut connaître non seulement la nature de l'altération mais aussi les processus de corrosion qui conduisent à la déstabilisation de l'objet. Cependant, dans la pratique, on se limite souvent à une simple identification des produits de corrosion et les traitements de conservation sont appliqués sans une réelle connaissance de la corrosion du matériau métallique.

Pour les plombs anciens, ceci est particulièrement vrai. En effet, il existe un processus de corrosion à l'atmosphère ambiante qui se traduit par la formation d'efflorescences blanches (carbonates de plomb) et qui conduit à la destruction progressive du matériau [1, 2, 3, 4, 5]. Ce phénomène affecte tout autant les objets non traités que les objets restaurés. De plus, pour des objets traités selon la même

36. Définition d'une méthodologie pour l'étude de la corrosion des métaux archéologiques: application aux objets en plomb

Aziz Harch, Christian Fiaud, Luc Robbiola, ENSCP, UA 216
CNRS, Laboratoire Corrosion, 11
rue P. et M. Curie, 75005 Paris,
France; Marie Hélène Santrot,
Laboratoire Arc'Antique, Musée
Dobrée, 44000 Nantes, France

Ce poster porte sur l'étude de la corrosion de matériaux métalliques anciens. La nature variée et la spécificité des objets à conserver sont un handicap pour comprendre les processus de dégradation. Pour s'en affranchir, une méthodologie est proposée. Elle repose sur une vision globale des altérations d'une sélection d'objets, pour limiter les paramètres d'études (nature métallurgique du matériau et/ou environnement corrosif). Elle nécessite l'emploi de techniques scientifiques complémentaires de caractérisation structurale et de composition. L'étude du comportement à la corrosion permet ensuite de définir les surfaces à risque d'évolution et de développer des remèdes de conservation plus adaptés aux cas réels de corrosion. Cette approche est illustrée par l'exemple d'une étude en cours sur la caractérisation des altérations d'objets archéologiques à base de plomb d'époque médiévale.

37. Delamination and Crack Detection in Wooden Panel Paintings Using Air-Coupled Ultrasound

Alison Murray, Robert E. Green,
Department of Materials Science
and Engineering and the Center
for Nondestructive Evaluation,
The Johns Hopkins University,
Baltimore, Maryland 21218, USA;
Eric S. Boltz, Martin Renken,
C.M. Fortunko, The National
Institute for Standards and
Technology (NIST), Boulder,
Colorado 80303, USA; Marion F.
Mecklenburg, Conservation
Analytical Laboratory,
Smithsonian Institution,
Washington, D.C. 20560, USA

Determining the physical integrity and structural characteristics of panel paintings is crucial in deciding if works will travel to exhibitions. Air-coupled ultrasound detects flaws that cannot be revealed by more traditional techniques; the capabilities of air-coupled ultrasound are investigated as the technique is able to complement other methods to give a complete analysis of the condition of panel paintings. Air-coupled ultrasound locates delaminations between layers of a painting and cracks at certain angles in the wood without direct surface contact. The technique does not use couplants such as water, grease, or polymers, which are inappropriate for examining art objects. X-radiography, widely used in conservation, does not always show the physical condition of a panel painting completely, nor is it as safe for the operator as ultrasound. An overview of the system will be given, including the experimental set-up, the signal processing, and the inspection configuration. The system is capable of producing two-dimensional representations of paintings. Examples are shown of air-coupled ultrasound detecting delaminations and cracks in both real and mock panel paintings. The support layers are oak, poplar, plywood, and hardboard. The technique's capabilities and limitations in detecting flaws and penetrating a painting's thickness will be listed.

38. A New Instrument for Non-Destructive Pixel-by-Pixel Analysis of Art Objects

Manfred Schreiner, Institute of
Chemistry, Academy of Fine Arts,
Schillerplatz 3, A-1010 Vienna,
Austria; Michael Mantler, Institute
of Applied and Technical Physics,
Technical University, Wiedner
Hauptstrasse 8-10, A-1040 Vienna,
Austria

An X-ray spectrometer has been designed for pixel-by-pixel analysis of objects of art and archaeology. The instrument is based on energy dispersive X-ray fluorescence analysis and enables the direct material analysis of artifacts without taking original sample material. Additionally, the elemental distributions along lines and within selected areas can be determined. The characteristic technical data of the instrument are described and results obtained on miniature paintings on parchment and easel paintings are presented.

39. Pedro Berruguete's Tuchlein "The Last Supper": Materials and Methods of the Artist

John Twilley, Los Angeles
County Museum of Art, 5905
Wilshire Blvd., Los Angeles,
California 90036, USA

The acquisition of a large (74" h × 130" w) Castilian painting of the Last Supper (1495-1500) by the Spanish artist Pedro Berruguete and its subsequent treatment provided an opportunity to investigate the methods of this pivotal Renaissance artist. The painting, on four joined pieces of linen, has survived in remarkably good condition with relatively few losses and little overpaint. During its cleaning and stabilization samples of pigment were taken for analysis by X-ray diffraction and polarized light microscopy while infrared spectrophotometry was applied to the analysis of the medium. The results of this investigation show that the artist worked primarily with relatively coarsely ground mineral pigments in a

Abstract

A new model that takes account of both tin and copper in the alloy is proposed to improve the understanding of deterioration processes of outdoor bronze sculptures. The corrosion mechanism relates to the selective dissolution of copper. Two main processes occur: the process of tin oxidation with the formation of insoluble tin compounds which remain in the corrosion film, and the process of copper oxidation with the migration of copper ions to the surface. Considering this mechanism, mechanical action, and the acidity of the precipitations, two different evolutions at the surfaces are suggested. On the surfaces directly exposed to the rain, copper ions are washed out leaving a tin-rich external layer. A cyclic corrosion process is engaged. In the unexposed surfaces, the outermost layer is formed with well-known copper corrosion products. This model can be used to establish the degradation state of outdoor bronze sculptures for a new conservation approach.

Keywords

Atmospheric corrosion, bronze, conservation, corrosion products, outdoor sculpture

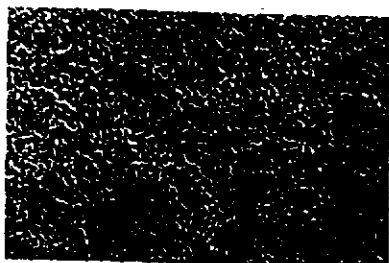


Figure 1. Macroscopic view of black spots surrounded by green pale corrosion products, porous and unprotected.

New Model of Outdoor Bronze Corrosion and Its Implications for Conservation

Luc Robbiola and Christian Fiaud

Centre National de la Recherche Scientifique, Unité 216
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
Corrosion Laboratory
11 rue Pierre et Marie Curie
75005 Paris
France

Stéphane Pennec

LP 3 Conservation
8 rue des Tanneries
21140 Semur en Auxois
France

Introduction

The purpose of this present paper is to outline a general framework for the understanding of the corroded surfaces of outdoor bronzes. Due to the increase in the pollution level of the atmosphere, the patinas on outdoor bronzes are now generally unstable. This can be observed by green trails on the stone basements due to the dissolution of copper. Numerous papers explain the bronze corrosion process by applying the copper corrosion model which leads to the following corrosion structure: a green outermost layer of copper II compounds (generally hydroxysulfates) and an internal layer of copper oxide located on the unattacked alloy (1-3).

The model described here was established from several investigations of outdoor bronze sculptures such as Rodin's bronzes, a Stanislas statue in Nancy, France, and other bronzes exposed to urban atmospheres (4-6). In these studies, different analyses were performed to correlate the nature of the corrosion products and their location with exposure conditions. The nature of patinas and their chemical characteristics will be reviewed first. Then, this information will be used to propose a qualitative mechanism for the growth of corrosion layers.

Some aspects of the problem cannot be presently specified with rigor. The semi-quantitative assessment of the formation of corroded surfaces represents a step towards a more complete understanding of the corrosion processes. This paper will make frequent reference to published works on copper patina formation (7).

The nature of corrosion products

Analysis of corrosion products on outdoor bronzes (Cu-Sn alloys) revealed numerous copper compounds which have their own characteristics, depending on surface orientation and the conditions of atmospheric exposure. Characterization of the corrosion products' thermodynamic stabilities and research on their formation kinetics have already been published (8-11). Little is known about the corrosion products of tin. They are generally not identified in the bronze patinas. Nonetheless, recent results [4,5,6] show that the corroded surfaces may be classified in relation with their aspect (colour, morphology, hardness) and composition. The different surface categories are related to the rainfall exposure conditions. The results are summarised in Table I.

Two types of surfaces may be distinguished: those exposed to rainfall, and those protected from this effect. The first category in the table lists results for surfaces exposed to rainfall. They are made of pale green products and black areas which stand as islands surrounded by the pale green products (figure 1). As already mentioned by Weil *et al.*, the pale green areas act as anodes and the black areas act as cathodes (12). Elementary analysis reveals that the surface compounds have a high tin element content. X-ray diffraction or infrared spectrometry analysis show that the copper compounds are mainly brochantite and seldom antlerite.

The second category in the table outlines results for the surfaces that are not

Characterisation of Passive Layers of Bronze Patinas (Cu-Sn Alloys) in Relation with the Tin Content of the Alloy

L. ROBBIOLO*, C. FIAUD AND A. HARCH

Laboratoire d'Etude de la Corrosion, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue P. et M. Curie, F - 75005 Paris, France

*Laboratoire d'Electrochimie Analytique et Appliquée

Abstract

In order to develop our knowledge of the relations between the high degree of protectiveness of passive layers and their composition, corroded archaeological bronzes of Bronze Age (1500–950 BC) have been characterised by different methods of analysis. Results reveal that the passive layers have a bilayer structure and are due to the selective dissolution of copper from the copper solid solution of the alloy to the electrolyte. For all of the objects, the ratio $(\text{Sn}/\text{Cu})_p/(\text{Sn}/\text{Cu})_a$, with p for the outermost passive layer and a the alloy, has about the same value. Sn concentration within outermost passive layers is discussed in relation with the theoretical implications of the Kirchheim model.

1. Introduction

Corrosion studies on passive films are mostly concerned with processes occurring during short periods of time, i. e. often less than a hundred of hours. This paper is focused on the study of ancient metallurgical materials which have reached a stationary state after several hundreds of years.

Often, antique bronzes (Cu-Sn alloys) reveal 'uniform' surfaces which preserve the original surfaces, i.e. decor or polishing traces are still visible. This case of passive surface, known in the literature as 'noble patina' [1, 2], is a typical example of the protection of an alloy for more than several millennia.

Little is known about the nature of these passive surfaces and the processes of their formation. External aspect, composition and microstructure of passive layers in natural conditions will be discussed in this paper from results obtained on a corpus of Bronze Age objects (1500–950 BC). Then the results will be related to the Kirchheim model describing passive films formed on homogeneous alloys in the quasi stationary condition.

2. Experimental Method

2.1 Description of the samples

The samples are 13 archaeological artefacts—pins, bars, needles, rings—dated from about 1500 to 950 BC and discovered in an important Bronze Age metallur-

gical centre (Fort-Harrouard, France). They have been described in detail elsewhere [3]. The archaeological soil is representative of a moderately aggressive oxygenated soil [4]. All these objects were not restored. The objects are Cu-Sn alloys with a Sn content from 4 to 14% by weight. They contain minor elements such as Ni (from 0.1 to 1% by weight), As (0.1–0.35%), Fe and Ag and Sb (0.03–0.25%), Zn and Co (0.003–0.01). Three objects have a lead content of more than 1%. However, lead is not miscible in the alloy and does not modify the nature of the copper solid solution.

2.2 Characterisation of the surfaces

The passive surfaces were analysed by energy dispersive spectrometry (EDS) on areas of ca. 0.1 to 0.01 mm². Each artefact was introduced directly into the chamber of a scanning electron microscope (SEM) without any preparation to keep it intact. In another part of the work, corrosion products were scraped-off from the surface before being analysed by X-ray diffraction and by infrared spectrometry.

Three objects, considered as representative of the whole corpus, with different tin contents, were sectioned transversally and longitudinally for metallographic examinations and characterisation of the internal microstructure. They were homogeneous single phase alloys with an annealing structure and contained numerous copper sulphide inclusions due to the ores used [5].

Basic Structure of Passive Layers of Cu-Sn Alloys Applied to Patinas of Archaeological Bronzes

L. Robbiola and C. Fiaud

CNRS-ENSCP, Laboratoire de Corrosion, Service Microscopie Electronique, 11 Rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

1. INTRODUCTION

The passive bronze corrosion structures have been characterized on numerous single-phase archaeological bronzes from Late to Early Bronze Age period (1500-900 BC), from metallographical examinations of cross-sections of artifacts. This paper focuses on the microstructure and the elementary composition of the passive patinas by SEM and EDX analysis (ultrathin window). A basic structure of the protective patinas is first described, then, deviations to the standard model are given. This model of passive structure and its deviations well agree with observations of archaeological bronzes stemming from other historical and geographical periods (Swann et al. (1992), Meeks (1993)).

2. BASIC STRUCTURE OF THE PASSIVE PATINA

In natural aqueous corrosive environments (pH between 3.5 to 9, redox potential in the range of -200mV to +400mV/ENH), Cu-Sn alloys can form a passive corrosion structure which preserves the limits of the original bronze surface (Robbiola et al. (1993)). The external aspect of such a protective patina is a shiny lustrous surface with different possible colours (blue, grey, dark-green...).

From cross-section examinations, the structure is a two-layer one, whose thickness may vary between 5 and 70 μm (Fig. 1):

- an outermost layer, characterized by high Sn/Cu ratios and by the presence of elements from the corrosive environment such as O, Si, Al, P, Fe, Cl and Ca,
- an internal layer in contact with the alloy, irregular in shape and thickness, which has lower Sn/Cu ratios than in the outermost layer but higher than in the alloy and only oxygen element.

From microstructural examinations, it appears that the passive structure has been formed without apparent volume change. In accordance with previous results (Robbiola et al. (1994)), the process of formation can be attributed to internal oxidation of tin in relation with copper selective dissolution. Furthermore, tin atomic fraction in the outermost layer seems to depend on the aggressive character of the corrosive environment and on the Sn/Cu ratio of the alloy.

3. DEVIATIONS FROM THE BASIC STRUCTURE

From metallographical examinations, some discrepancies between the basic model and observations may be encountered (Fig.2). These deviations can be classified into three groups which are summarized in Figure 3.

The first group of deviation is characterized by the presence of an outer crust or deposit (often more than 300 μm thick) on the outermost layer. Analysis of deposits mainly revealed copper corrosion products such as cuprous oxide (cuprite) and/or cupric compounds (such as hydroxycarbonates or hydroxysilicates). The deposit formation can be related to the

HISTOIRE D'UNE HACHE À DOUILLE DE L'ÂGE DU BRONZE OU UNE AUTRE VISION DE LA CORROSION DES BRONZES ARCHÉOLOGIQUES

Luc ROBBIOLA*

Les Cahiers Techniques de l'ARAAFU, n° 1 : communications présentées par le Groupe Métal ICOMcc-SFIIC, mai 1994, IRRAP, Compiègne, France

Résumé

Cet article décrit les principaux phénomènes d'altération des bronzes archéologiques. La démarche suivie est peu conventionnelle, l'auteur ayant décidé de faire parler un objet en bronze : une hache à douille de l'âge du bronze. Plusieurs points essentiels sont ainsi abordés à travers cet exemple. Les étapes de l'objet archéologique — de la conception à l'état actuel —, les principales altérations, les mécanismes de corrosion puis le diagnostic des états de surface sont tour à tour décrits et illustrés.

Mots clés

Bronze (alliage Cu-Sn) — corrosion — archéologie — dissolution sélective — conservation préventive

Bonjour, je me présente : une hache à douille de l'âge du bronze final, semblable à des milliers d'autres. Je suis représentée sur la figure 1.

À travers ces quelques lignes, c'est une partie de mon histoire que je voudrais raconter. Vous, qui me voyez maintenant verte et abîmée, sachez que j'ai été différente. À vous qui devez désormais me préserver, j'ai envie de vous raconter comment de dorée, je suis devenue corrodée et sensible à une maladie : la maladie du bronze.

Je suis un très bon exemple de ce qui peut arriver à un bronze ancien, car mon histoire est semblable à celle des autres bronzes plus âgés et même aux autres beaucoup plus jeunes, que vos parents et grands-parents ont fabriqués.

SI L'ON OSAIT... ET L'HOMME ME CONÇUT...

Au départ, je n'étais qu'idée et concept, et ma matière appartenait au monde des minéraux.

Associés à d'autres éléments chimiques depuis les temps géologiques, mon cuivre et mon étain étaient sous forme de minerais : minerais à base de composés sulfurés¹ pour le cuivre et d'oxydes² pour l'étain.

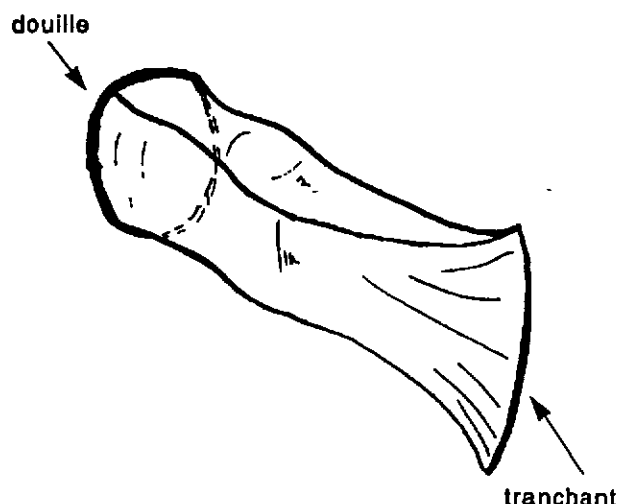
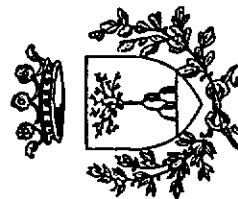


Figure 1 : vision schématique de la hache à douille au moment de sa mise en service.

8th EUROPEAN SYMPOSIUM ON CORROSION INHIBITORS

198th Manifestation of the European Federation of Corrosion

PROCEEDINGS VOLUME 2



18th - 22nd September, 1995
UNIVERSITY of FERRARA
(Italy)

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF Mg-9Al ALLOY IN AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS CONTAINING XO_yn^- INHIBITING IONS

J. HALLOPEAU*, T. BELDIOUDI*, L. ROBBIOLO** AND C. FLAUD*
Laboratoire d'Etudes de la Corrosion - Ecole Nationale Supérieure de
Chimie de Paris - 11 rue P. et M. Curie, 75005 Paris (France)
* Service de Microscopie Electronique - Ecole Nationale Supérieure de
Chimie de Paris - 11 rue P. et M. Curie, 75005 Paris (France)

The purpose of the work was to investigate the corrosion behaviour of Mg-Al alloys in the presence and in the absence of inhibiting inorganic species of the XO_yn^- type. Results showed that the alloy corrosion leads to a selective dissolution of Mg from the alloy with a relative enrichment of Al in the surface layer. Inhibitors may be used to limit the dissolution of Mg and reinforce the stability of the aluminium enriched layer. Four well-known inhibiting anions of aluminium dissolution have been studied, namely SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} and MoO_4^{2-} , at several concentrations. The electrochemical behaviour (I-E curves and polarisation resistance) was investigated in a 0.5 M Na_2SO_4 aqueous solution and the nature of the corroded surface was characterized by SEM and X-ray microanalysis. Results show that in alkaline conditions, a major inhibiting effect is observed for SiO_3^{2-} in relation with the presence of Al in the surface and, in neutral conditions, CrO_4^{2-} has an inhibiting effect mainly related to the protection of the Mg component. No inhibiting effect has been observed for MoO_4^{2-} and PO_4^{3-} .

INTRODUCTION

Mg-Al alloys, which are attractive metallic materials due to their very low density, are also very sensitive to aqueous corrosion, even if Al additions increase notably their resistance by comparison with pure Mg 1,2. Recent studies 3,4 have also shown that Mg-Al dissolution resulted in the growth of a surface layer, consisting mainly of magnesium hydroxide and oxide, with addition of Al species when the corrosive solution is in the neutral or slightly alkaline pH range. Little work has been devoted to the investigation of inhibiting molecules for the aqueous corrosion of Mg-Al alloys.

The aim of the present work is to study the role of inorganic inhibiting species of XO_yn^- type on the corrosion behaviour of Mg-9Al in a single phase condition in corrosive aqueous environment. The inhibitors investigated are of two types: those with a neutral pKa: potassium chromate and sodium molybdate, and those with an alkaline pKa: sodium metasilicate and trisodium phosphate. Potassium chromate is a well-known efficient inhibitor for many metallic materials, and it was also demonstrated to be efficient on Mg-Al alloys at high concentration levels 5. Molybdenum salts are often suggested as derivatives for chromium salts, due to the high toxicity of chromates. Sodium molybdate has been shown to present interesting protection properties for the pitting of aluminium, which is the alloying element in Mg-Al alloys 6. Sodium metasilicate 7 and trisodium phosphate also protect aluminium against corrosion, and their alkaline characteristics might favorize the

Characterization of Naturally Grown Oxide Layers on Copper with and without Benzotriazole by Electrochemical and Photoelectrochemical Measurements

*F. Ammeloot, *B. Millet, *C. Fiaud, **L. Robbiola and
***E.M.M. Sutter

*Laboratoire d'Etudes de la Corrosion,

**Laboratoire de Métallurgie Structurale,

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue P. et M. Curie,
75231 Paris Cedex 05, France.

***Laboratoire d'Electrochimie et Chimie de Solides Inorganiques, Université de Versailles St
Quentin, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France.

Abstract

The active corrosion of ancient artefacts (bronze disease) is linked to the presence of copper chloride underneath Cu(I) oxide formed at the surface of bronze. The properties of the Cu(I) oxide determine the mechanism of formation of the corrosion layer and their knowledge would to develop efficient stabilization treatments.

The aim of our work is to characterize the structure and the electronic properties of Cu(I) oxide layers formed in different conditions (atmospheric and aqueous electrolyte) under open-circuit potential, using electrochemical and photoelectrochemical methods and SEM.

Photoelectrochemistry allows the characterization the semiconducting properties of the passive layer and leads to a better knowledge of the nature of the electrode/solution interface and of the electrochemical reactions occurring at the oxide surface. Atmospheric Cu(I) oxide shows mainly p-type behaviour, whereas Cu(I) oxide layers formed at open-circuit potential by immersion in a NaCl solution were shown to exhibit p-type behaviour during the first hours of immersion and simultaneous n-p behaviour for longer immersion times.

In the presence of benzotriazole added to the sodium chloride solution, the photoelectrochemical measurements revealed modifications of the semiconducting properties of the Cu₂O layer (duplex p-n layer from short immersion times) and showed that BTA makes the oxide layer more insulating.

Results will be discussed in regards to the Cu(I) oxide role on the bronze disease.

Introduction

The active corrosion of ancient artefacts made of copper or copper-tin alloys is correlated with the presence of copper chloride species in the corrosion layer between the top Cu(I) oxide layer and the copper/oxide interface. The mechanism of formation of such a structure is yet not well understood and seems even contradictory with the mechanism of formation of the corrosion layer on copper in a chloride containing electrolyte. Indeed, at the open circuit potential (i.e. corrosion potential), only Cu(I) oxide is observed during the first hours of immersion in a NaCl solution, as shown by XPS analysis¹. For a longer period of immersion (3 days immersion in a 0.5M solution), the basic cupric hydroxychloride layer is already formed, but on the top of the Cu₂O underlayer. Consequently, the presence of copper chloride at the metal/oxide interface supposes that chloride ions are able to diffuse through the copper oxide layer, either by ionic diffusion through the oxide, or by migration through the cracks or the pores of the layer². A fundamental understanding of the structure and the conducting properties of the Cu(I) oxide would allow a better

control of the layer against corrosion. The aim of our work is to characterize the structure and the electronic properties of Cu(I) oxide layers formed in different conditions in aqueous 0.5M NaCl at the open circuit potential, using electrochemical, photoelectrochemical methods and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Experimental

The experimental devices for electrochemical and photoelectrochemical experiments are described in references 3 and 4. All the copper electrodes were mechanically polished (grade 1000), rinsed in deionized water and air dried before immersion in an air saturated electrolyte (NaCl 0.5M) at the open-circuit potential. Prior to the electrochemical reduction of the layers, deaeration was achieved by bubbling nitrogen gas through the solution. All the potentiodynamic reduction plots of Cu₂O layers formed on the copper surface were performed at a potential scanning rate of 10 mV/s.

A scanning electronic microscope equipped with a X-ray analyser (Energy Dispersive Spectrometry) was used. The oxygen amount was semi-quantitatively determined using an ultra-thin window.

Standard Nature of the Passive Layers of Buried Archaeological Bronze

The Example of Two Roman Half-length Portraits

L. Robbiola and L.-P. Hurtel

Laboratoire de Métallurgie Structurale, ENSCP, 11 rue P. et M. Curie, F-75005 Paris.
Institut Français de Restauration des Oeuvres d'Art, 1 rue Berbier du Mets, F-75013 Paris.

Abstract

Study of the patinas of two Roman half-length portraits has been conducted in order to improve our understanding of the corrosion processes according to a standard model of the Cu-Sn corrosion structure. The chemical and physical nature of the patinas have been characterized from sampling of corrosion products but also on metallic cross-sections of the artefacts, using complementary physico-chemical methods. The effect of decuprification of the alloy has been determined and the influence of the soil composition investigated.

Keywords

Cu-Sn alloy, passive layer, corrosion mechanisms, corrosion products, roman portrait, authentication.

Introduction

Since the classical structure of corrosion developed by Organ¹, green copper II compounds with red cuprous oxide on the alloy, numerous studies have improved our knowledge of the nature of the patinas of archaeological bronzes of various historical periods²⁻⁸. They reveal several similar features, such as a high tin content in the corrosion products, an isomorphic alteration which preserves the original size of the artefact. In the general case of single phase Cu-Sn alloys (Sn weight % < 7-12%), recent studies⁹⁻¹¹ have shown that the bronze patinas can be regarded as passive layers which can be

described using a simple model corresponding to a two-layer corrosion structure described by Figure 1:

- an outermost layer, characterized by high Sn/Cu ratios and by the presence of elements from the corrosive environment (such as O, Al, Si, P, Cl, Ca and Fe)
- an internal layer in contact with the alloy, irregular in shape and thickness, characterized by a lower Sn/Cu ratio than in the upper layer. The only element from the environment is oxygen. Sometimes this internal is not observed.

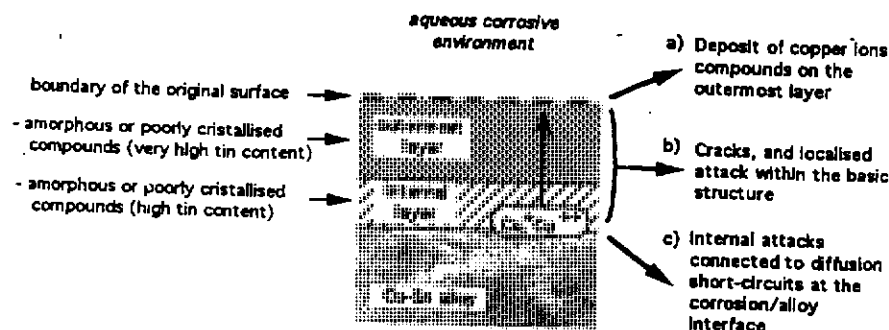


Figure 1. Schematic representation of the passive structure ("noble" patina) of bronze artefacts made from single-phase alloys, with the three groups of deviations: a) crust or deposit on the outermost layer, b) internal localised attacks within the passive layers and c) attack at the corrosion layers/alloy interface. Source: ref. 11.

Corrosion d'Objets Archéologiques en Fer après Déchloration par la Méthode au Sulfite Alcalin

Caractérisation Physico-Chimique et Rétraitement Electrochimique

*A. Beaudoin, **M.-C. Clerice, *J. Francoise, **J.-P. Labbe,
*M.-A. Loeper-Attia and ***L. Robbiola

*Institut de Recherches et de Restauration Archéologiques et Paléoméallurgiques,
21 rue des Cordeliers F-60200 Compiègne, France.

**Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire d'Etudes de la Corrosion,
11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris, Cédex 05, France.

***Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire de Métallurgie Structurale,
11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris, Cédex 05, France.

Résumé

Cette étude expose le cas d'une reprise de la corrosion d'objets archéologiques en fer ayant été traités par déchloration au sulfite de sodium alcalin. Elle a été menée sur un ensemble homogène de haches protohistoriques en alliage ferreux. L'étude physico-chimique des états d'altération a permis de déterminer la nature des composés et des structures internes de corrosion. Les résultats mettent en évidence la présence, à l'interface fer/produits de corrosion, de nouveaux composés chlorurés du fer interprétés comme étant les précurseurs chimiques de la reprise de la corrosion. Les limites du traitement de déchloration initial sont mises en évidence. Un essai de retraitement comportant une phase d'immersion simple puis une phase électrochimique avec polarisation a été effectué. Les premiers résultats mettent en évidence une corrélation entre la chute du potentiel d'abandon de l'objet et le taux d'extraction maximal des chlorures au début de la phase d'immersion. Il semble de plus que la polarisation renforce l'extraction des chlorures par rapport à un traitement en immersion simple.

Mots Clés

Alliage ferreux, sulfite alcalin, chlorures, corrosion, traitement électrochimique, protohistoire, hache à douille.

Introduction

On sait depuis longtemps que la déchloration des objets archéologiques ferreux est une étape primordiale pour permettre leur conservation. De nombreux travaux ont proposé différentes méthodes dont la plus appliquée, depuis les travaux de North et Pearson^{1,2}, utilise le sulfite de sodium alcalin. Cette dernière, considérée comme la plus efficace^{3,4}, est facile à mettre en oeuvre et peu coûteuse. On admet généralement qu'elle permet de dissoudre tous les chlorures de fer, de consolider et stabiliser les couches de corrosion; elle semble de plus sans danger pour la conservation à long terme des objets^{4,5}. Cependant, beaucoup d'incertitudes demeurent sur les effets réels du traitement, sur la stabilité des produits de corrosion transformés, la quantité de chlorures effectivement dissous et la validité de la procédure d'application. Dans la pratique, l'efficacité du traitement est souvent mal évaluée⁶. Ainsi, des cas de reprises de la corrosion après traitement ont été parfois observés⁷, mais n'ont à notre connaissance jamais fait l'objet d'une étude approfondie.

Cette étude présente un exemple caractéristique de reprise de la corrosion sur un ensemble de haches de l'Age du Fer, après traitement par immersion dans le sulfite de sodium alcalin. Après une présentation du corpus d'objets et du traitement initial, l'étude porte sur la caractérisation de la nature des structures de corrosion et tente de définir le rôle des chlorures dans les processus d'évolution. Elle vise également à préciser le mode d'action in situ du sulfite alcalin et le processus d'extraction des chlorures. Enfin, les premiers résultats d'une procédure de retraitement par déchloration électrochimique avec polarisation sont présentés.

Présentation du Corpus et du Traitement Initial

En 1989, deux dépôts comprenant au total 107 haches en alliage ferreux de forme et de taille identiques ont été découverts dans un sol limoneux à Nottonville (Eure-et-Loir) (Figure 1). Cet ensemble, interprété comme une "cachette" de métallurgiste⁸, présentait un bon état de conservation apparent. Les haches étaient

Book 649
Published 1997 by
The Institute of Materials
1 Carlton House Terrace
London, SW1Y 5DB

© The Institute of Materials 1997
All rights reserved

ISBN 1 86125 013 4

British Library Cataloguing-in-Publication Data
A catalogue record of this book
is available from The British Library

Electrochemical Behaviour and Surface Characterisation of Mg and AZ91E Alloy in Aqueous Electrolyte Solutions Containing XO_y^{n-} Inhibiting Ions

X. HALLOPEAU, T. BELDJOUDI and C. FIAUD
*Laboratoire d'Etudes de la Corrosion, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11
rue P. et M. Curie, 75005 Paris, France*

L. ROBBIOLO
Service de Microscopie Electronique, ENSCP, same address

Abstract

The effect of inorganic inhibiting anions of the XO_y^{n-} type has been studied on the corrosion behaviour of Mg and AZ91E alloy in relation with the effect of the pH of the solution. The electrochemical behaviour (I-E curves) was investigated in 0.5 M Na_2SO_4 aqueous solution at room temperature. The corroded surfaces were characterised in order to determine the structure and the composition of the corrosion products (SEM, X-ray microanalysis, IRS).

Results showed that in alkaline conditions, a major inhibiting effect was observed for SiO_3^{2-} in relation with the presence of Al at the surface and, in neutral conditions, CrO_4^{2-} had an inhibiting effect mainly related to the protection of the Mg component.

Introduction

Mg-Al alloys, which are attractive metallic materials due to their very low density, are also very sensitive to aqueous corrosion, even if Al additions increase notably their resistance by comparison with pure Mg.^{1,2,3} Recent studies have shown that Mg-Al dissolution resulted in the growth of a surface layer, consisting mainly of magnesium hydroxide and oxide, with addition of Al species when the corrosive solution is in the neutral or slightly alkaline pH range.^{2,4} Little work has been devoted to the investigation of inhibiting molecules for the aqueous corrosion of Mg-Al alloys.⁵

The aim of the present work was to study the role of inorganic inhibiting species of XO_y^{n-} type on the corrosion behaviour of AZ91E in a single phase condition in corrosive aqueous environment. Two inhibitors were investigated: one with a near-neutral pKa (potassium chromate) and one with an alkaline

Typeset by
Fakenham Photosetting Ltd
Fakenham, UK

Printed and bound at
The University Press
Cambridge, UK

Electron microscopy and EDX analysis in the investigation of the decuprification phenomena in Cu-Sn alloys : a comparison between archaeological and synthetic bronzes

L. Robbiola, R. Portier

CNRS-CECM, Laboratoire de Métallurgie Structurale, ENSCP, 11 rue P. et M. Curie, F - 75005 Paris

A complete investigation of archaeological artefacts seems related to the necessity to "destroy" them. But these specimens are often of precious feature and unique and such an approach is generally avoided. As a consequence, the data currently available from the literature is for a most part a juxtaposition of partial results obtained from a large number of objects with widely differing cultural and geographic origins. New investigations using laboratory prepared (synthetic) materials is more and more a necessary step to understand the behaviour of materials of art and archaeology. In this context, SEM and EDS appear as fundamental tools to determine microstructure and elementary compositions.

In the case of ancient metals, the formation process of bronze patinas (passive layers) is always badly defined, in spite of investigations during more than one century. Bronze patinas have been often related to destannification (tin de-alloying) [1] but more recently, a decuprification process has been proposed [2]. A comparison of results obtained on synthetic and archaeological bronzes have allowed to confirm the decuprification phenomenon.

Figure 1a shows the microstructure of the patina layer of a Cu-13.1Sn (weight%) archaeological bronze dating from the Middle Bronze Age (1000 BC.). Thick passive patina is observed with some cracks due to ageing. The archaeological sample is characterised by the presence of copper-sulphide inclusions (in pale grey) due to the nature of the ores used to elaborate the alloy. Figure 1b is a cross-section of a patina developed on a synthetic Cu-13Sn alloy, immersed three days in an aqueous electrolyte under anodic polarisation. A similar microstructure is observed. Cracks here are due to a dehydration phenomena of the components in the passive layer after atmosphere exhibition.

EDS analysis confirms the selective dissolution of copper. Figure 2 shows X-ray profiles for both samples (10 keV high-voltage, Si(Li) with ultra-thin window). Copper in higher content in the alloy decreases drastically at the interface within the passive structure and reaches a plateau in the patina. Conversely the X-ray tin signal is lower in the alloy and higher in the patina. Nevertheless, care must be taken for such results. The increase of the X-ray emission of tin is linked to the lower absorption coefficient in the passive layer than in the alloy. EDS quantitative results has revealed that tin content in the patina is fairly equal to that in the alloy. This result is also confirmed by the microstructure. Deficiencies of tin content with lacks of matter at the alloy/patina layer are never observed. Furthermore, the sulfide inclusions still visible in the patina confirm that the decuprification process is related to an internal oxidation which does not correspond to a classical mechanism of alloy dissolution followed by the precipitation of an outer layer. It must be noticed that the decuprification is more evidenced in the case of the synthetic bronze by comparison to that of the archaeological one. This effect is related to the high anodic potential applied which enhanced the migration process of copper ions through the patina layer.

Even if the study of ancient bronzes is always necessary, structural characterization on laboratory samples appears fundamental to develop deeper investigations. The ability to obtain artificial patina with a similar structure to old bronzes is then actually on a good way. Such an approach would also help conservation scientists and conservators to understand the processes of deterioration of ancient and historic metals in storage conditions or in museums and also to develop new protective treatments.

References

- [1] Oddy W. A., Meeks N. D., *Science and Technology in the Service of Conservation* (edited by N. S. Bromelle and G. Thomson), p. 119, IIC - Washington Congress, London (1982).
- [2] Robbiola L., Fiaud C., *Proc. 13th Int. Congr. Electron Microsc.* Paris (edited by B. Joffrey and C. Colliex), Vol. 2B p. 1261. Les Editions de Physique, Les Ulis (1994).

Decuprification phenomenon of Cu-Sn alloys in aqueous solution in nearly neutral pH conditions

Luc Robbiola, **Nathalie Pereira, **Karine Thauray, **Christian Fiaud and **Jean-Pierre Labbé

*Laboratoire de Métallurgie Structurale, CNRS UPR 2801, ENSCP,
11 rue Pierre et Marie Curie, F - 75005 Paris, France.

**Laboratoire de Génie des Procédés en Phase Plasma et des Traitements de Surface,
ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, F - 75005 Paris, France.

Abstract

Natural patinas of ancient or historic bronzes are characterized by a selective dissolution of copper. A recent model to explain the formation of bronze patinas has been developed on the basis of a decuprification phenomenon. In order to check this point, experiments have been carried out on a synthetic single-phase Cu-13Sn alloy (wt%) in a 0.01M Na₂SO₄ solution. Both electrochemical (voltametric and chronoamperometric curves) and surface characterisation methods (SEM, EDSX and infrared spectrometry) have been utilized. The results clearly demonstrate that bronze corrosion proceeds by decuprification and internal oxidation of the alloy. Patinas artificially obtained correspond to a compact corrosion layer, strongly enriched in poorly crystallized tin compounds, which maintains the shape of the surface alloy. They are similar to naturally formed ones observed on bronze artifacts.

Keywords

Cu-Sn alloy, selective dissolution, decuprification, passive layer.

Introduction

The main constituents of bronze alteration layers reported in the literature¹⁻⁹ are copper-based compounds. Bronze patinas have consequently often been assimilated to pure copper patinas. Thus, in the case of Cu-Sn alloys, it is generally accepted that the surface layer consists of Cu (II) salts, e.g. malachite (in soil), brochantite (in the atmosphere) or atacamite (in sea-water), covering a red cuprous oxide layer in contact with the metal core. The tin is supposed to be selectively dissolved into the outer medium ('destannification' or tin de-alloying).^{1,9-11} Nevertheless, some studies on bronze corrosion revealed the presence of high tin amounts within natural patinas. Initially observed in high-tin bronzes,¹²⁻¹⁶ they were also encountered on artifacts with lower tin contents¹⁷⁻²⁵ originating from very different media (soil, sea, etc.). These results were often correlated to 'unusual phenomena',²⁴ tin being present as a metallic tin-copper surface layer (possibly due to artificial patination, tinning or sweat segregation during casting).¹⁴⁻¹⁶ Other authors^{12,17,23} also explained these observations as a consequence of copper migration within the corrosive environment, leaving an altered matrix enriched in hydrated stannic oxide. In fact, as pointed out in refs.^{5,18,21,26-28}, both bronze patinas, i.e. 'usual' (without tin compounds) and 'unusual' (with tin enrichment), can coexist on the same artifact.

Recent studies on the corrosion of archaeological bronzes^{21,29} have shown that a strong relationship exists between the microstructure of the corrosion layers and

their composition, directly related to the attack mechanisms. Two types of corrosion structures, often observed on the same bronze, can be defined, i.e. a Type I structure for 'even' surfaces or 'passive' layers and a Type II structure corresponding to 'coarse' surfaces. A phenomenological model has been proposed²⁹ in order to explain the formation of the corrosion layers, in atmospheric conditions as well as in soil or water, when no complexing agents are present. From this model, the main phenomenon involved in bronze corrosion is selective copper dissolution from the copper solid solution, i.e. decuprification.

The aim of the present work is to investigate the phenomenon of decuprification on synthetic single phase Cu-Sn alloys. The study is focused on the case of Type I corrosion structure (passive layer) previously defined in ref.²¹ for archaeological bronzes.

Investigations into the electrochemical behaviour as well as the corrosion structure have been conducted on a Cu-13Sn wt% (7.4 at.%) alloy immersed in a Na₂SO₄ 0.01M aqueous solution at nearly neutral pH, considered as a moderately aggressive medium. Pure copper and tin have also been studied similarly. The electrochemical behaviour of the different materials has been determined after one hour immersion from voltametric curves and potentiostatic measurements for four days' exposure. The corrosion products have been observed by scanning electron microscopy (SEM) and analysed by energy dispersive spectrometry (EDS) and infra-red spectrometry (IRS). Finally, comparison be-

*Author to whom correspondence should be addressed

Corrosion du Rouleau de cuivre de Qumrân et localisation de la surface originelle

Régis Bertholon, **Luc Robbiola et ***Noël Lacoudre

*Institut de Restauration et de Recherches Archéologiques et Paléométallurgiques,
21 rue des Cordeliers, F60200, Compiègne, France.

**Laboratoire de métallurgie structurale, CNRS CECM, ENSCP, 11 rue P et M Curie,
F75231, Paris Cedex 05, France.

***Laboratoire EDF-Valectra, EDF-GDL, 21 allée privée, F93200, Saint Denis, France.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'apporter un regard nouveau sur le concept de surface originelle des objets métalliques anciens, concept fondamental en conservation-restauration. Il a été conduit à partir de la caractérisation des structures de corrosion d'un document exceptionnel, le Rouleau de cuivre de Qumrân. Datant du début de l'ère chrétienne, ce document écrit en hébreu, a été découvert dans une grotte près de la Mer Morte. Plusieurs techniques complémentaires ont été employées: observation optique, MEB et EDSX, radiographie et diffraction des rayons X, et photoélectrochimie. Des variations de propriétés mécaniques (dureté, clivage), de composition chimique et de nature physique (morphologie cristalline, propriétés semi-conductrices) sont mises en évidence de part et d'autre de cette surface, entre les couches de corrosion externes et la couche interne. Nous avons pu montrer par photoélectrochimie que la couche interne d'oxyde cuivreux du Rouleau possède des propriétés semi-conductrices de type-n. On montre que la surface originelle correspond à une réalité physique et chimique, vestige de l'histoire de la réactivité du matériau à son environnement au cours du temps.

Mots clefs

Bronze, corrosion, cuivre, nettoyage, oxyde cuivreux, Qumrân, MEB, photoélectrochimie, surface originelle.

Introduction

Parmi l'ensemble des manuscrits découverts au lendemain de la seconde guerre mondiale sur les rives de la Mer Morte, le Rouleau de cuivre est le seul qui soit gravé sur une tôle de métal. Rédigé en hébreu, ce document est un important témoin de la Palestine du début de l'ère chrétienne (voir Figure 1).

Conservé au Musée d'Amman (Jordanie), le Rouleau fut confié au Laboratoire EDF-Valectra de Saint Denis (France) par la Direction des Antiquités de Jordanie en vue d'une expertise de conservation-restauration et d'un traitement. Les travaux de conservation-restauration, de traitement d'image des radiographies X, de moulage des inscriptions et de réalisation d'un fac-similé de la plaque de cuivre par galvanoplastie ont été réalisés dans le cadre de la politique de mécénat technologique et scientifique d'Électricité de France.¹

Dans cet article, l'altération du Rouleau est étudiée à la lumière de récents travaux effectués sur la corrosion du cuivre et de ses alliages. Les résultats obtenus sont confrontés aux indications fournies lors du constat d'état et durant la restauration sur la localisation de la surface originelle (surface du Rouleau lors de son abandon dans la grotte).

L'existence d'une 'interface', d'une 'marque' sensible entre les produits d'altération externes, dits de surface, et ceux dits internes est reconnue depuis

longtemps mais en revanche peu d'études ont été effectuées pour essayer de définir plus précisément cette réalité de la matière.

Pourtant la localisation de la surface originelle est d'une grande importance pour le nettoyage d'un objet archéologique et dans une certaine mesure, pour toute intervention de conservation-restauration. La surface originelle marque la forme supposée de l'objet avant son altération. Le nettoyage permet alors de révéler la forme la plus précise possible de l'objet parfois difficilement visible même sur les radiographies X.

Après avoir présenté les indices permettant de proposer une localisation de la surface originelle, les propriétés de cette ancienne surface seront discutées tant au niveau macroscopique que microscopique. Auparavant, un bref rappel sur le contexte de la découverte du Rouleau et sur les traitements de conservation antérieurs sera donné.

Le Rouleau de cuivre de Qumrân

Contexte de découverte

Le Rouleau de cuivre (n° d'inventaire de fouille : 3Q15) fut trouvé en 1952 dans la grotte n°3Q à proximité du site de Qumrân durant les prospections systématiques entreprises par l'École Biblique et Archéologique Française à la suite de la révélation de la découverte des premiers manuscrits.

¹Auteur à qui doit être adressée toute correspondance

Étude de la déchloruration de dépôts de CuCl formés sur du cuivre en absence et en présence de benzotriazole (BTA)

Marie-Anne Loeper-Attia et **Luc Robbiola

*IRRAP, 21 rue des Cordeliers, 60200 Compiègne, France.

**Laboratoire de Métallurgie, CNRS-CECM UPR 1801, ENSCP, 11 rue P. et M. Curie, 75005 Paris, France.

Résumé

La comparaison des traitements de déchloruration est un problème majeur en conservation-restauration du fait que les objets métalliques archéologiques ont des degrés de corrosion toujours variables et difficilement évaluables. Pour remédier à ce problème de reproductibilité, il est de plus en plus nécessaire d'employer des échantillons corrodés artificiellement. Ce travail porte sur la caractérisation des couches de CuCl élaborées par corrosion accélérée de plaque de cuivre dans des solutions de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et sur leur déchloruration en milieu aqueux sans et avec benzotriazole (BTA). Les phénomènes mis en jeu sont évalués par la mesure de la masse des spécimens, avant et après déchloruration, et par dosage des chlorures. La caractérisation des composés est conduite à partir de différentes méthodes: MEB, EDSX et IR. Les dépôts de CuCl sont constitués de deux couches de granulométrie différente, associées à la corrosion du Cu^0 . Dans l'eau en absence de BTA, le taux de déchloruration est important mais on note une attaque du métal. En revanche, en présence de BTA, un film épais (de l'ordre de 100nm) principalement formé de Cu(II)BTA bloque la dissolution des chlorures indépendamment de l'épaisseur du dépôt de CuCl. Cet inhibiteur ne peut donc pas être utilisé comme agent déchlorurant pour les bases cuivre.

Mots clés

Cuivre, CuCl, déchloruration, BTA, conservation.

Introduction

Le benzotriazole (BTA) est utilisé depuis longtemps comme inhibiteur de corrosion appliqué sous forme de revêtement organique ou en solution, sur des surfaces corrodées après une première phase de nettoyage et de déchloruration, malgré quelques incertitudes sur son effet réel sur les objets archéologiques. Plusieurs recherches récentes¹⁻⁴ ont été menées afin de concilier en une seule étape ces deux traitements: déchloruration et protection par inhibition. Elles ont été conduites non seulement sur des objets présentant des traces de corrosion active mais aussi sur des échantillons préalablement corrodés artificiellement en présence de plusieurs inhibiteurs de corrosion, notamment le BTA.

Du fait de l'unicité des objets archéologiques métalliques, on connaît la difficulté d'aborder rationnellement des études comparatives sur l'efficacité des différents traitements, en particulier ceux de déchloruration. Afin de préciser l'action du BTA comme agent déchlorurant, nous avons réalisé des éprouvettes corrodées artificiellement. De cette façon nos essais sont reproductibles et comparables.

Dans un premier temps, nous avons comparé trois méthodes conduisant, par corrosion artificielle du cuivre en présence de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, à la formation d'une couche de CuCl. Ce type de dépôt CuCl/Cu^0 se rapproche de la

réalité des objets archéologiques où CuCl est souvent observé au contact du métal et recouvert par des produits de corrosion, généralement des oxydes cuivreux. Dans un deuxième temps, nous avons étudié la transformation de cette couche de CuCl par déchloruration en absence ou en présence de BTA, pour mieux évaluer le rôle de cet inhibiteur. Tous nos essais sont réalisés en milieu aqueux, des travaux antérieurs ayant montré que le CuCl en présence de BTA est peu influencé par la nature des solvants utilisés fréquemment en conservation (eau ou éthanol).⁵ Enfin l'efficacité de la méthode de déchloruration est discutée en fonction des processus mis en jeu et de la dispersion des résultats obtenus sur un grand nombre d'échantillons.

Partie expérimentale

Les échantillons utilisés sont des plaques de cuivre pur à 99,99% (10×5) cm \times 0,5 mm épaisseur). Les produits chimiques, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ -1,2,3 (BTA), sont de qualité normapur.

Méthodes de corrosion artificielle du cuivre: formation de CuCl

Les dépôts de CuCl sont effectués dans un milieu comportant du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, soit en milieu liquide (méthode 1 (pH = 3,7); méthode 2 (pH \leq 1)), soit sous forme de pâte recouvrant un coupon de cuivre (méthode 3 (pH < 1)).

*Auteur à qui doit être adressée toute correspondance

Characterization of the corrosion structures of Roman copper alloys by SEM and EDSX

IMMACO : Improvement of Means of Measurements on Archaeological Copper Alloys for Characterization and Conservation

Alexandra Dorigo, *Christian Fiaud, *Jean-Pierre Labbé, **Luc Robbiola,
***Philippe Brunella and ***Heinrich Böcking

*Laboratoire de Génie des Procédés Plasma et des Traitements de Surface - ENSCP,
11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France.

**Laboratoire de Métallurgie Structurale - CNRS UPR 2801 ENSCP,
11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France.

***Stiftung Europäische Kulturpark, Bliesbrück-Reinheim, F 57200 Bliesbrück, France.

Abstract

In order to improve our knowledge of the influence of addition elements on the corrosion structure of copper base alloys, this study is more particularly focused on the effects of zinc, tin and lead when added to copper. Three Roman copper alloys coming from Bliesbrück-Reinheim, an important archaeological site, at the boundary of the Roman Empire near the Rhine river, have been characterized by SEM and EDSX methods. This work is part of an European project (IMMACO), whose aim is to elaborate available, reliable and certified synthetic 'ancient alike' tools for conservation and archaeology.

Keywords

Copper base alloys, dealloying, conservation, archaeometry.

Introduction

In order to elaborate available, reliable, and certified tools for archaeometers and for researchers in the fields of conservation and archaeometry, seven European institutions have defined a project called IMMACO (Improvement of Means of Measurements on Archaeological Copper Alloys for Characterization and Conservation). A part of this project is to correlate the corrosion of archaeological copper base artifacts to the composition of the alloys.

The present work is a part of such a research programme, correlating the effects of the main addition elements (zinc, tin and lead) with the corrosion structures. In recent works,¹⁻³ the existence of such relations between corrosion structures and composition of the alloy has been evidenced. For Cu-Sn alloys, it is now well recognized that the corrosion processes involve decuprification,^{4,5} but very little is known concerning the effects of zinc and lead on the behaviour of copper alloys. When added to copper in low amounts (< 25 %wt, classical composition of archaeological brasses), zinc is not expected to resist dezincification as observed on modern alloys.^{6,7} However, no corrosion studies have been extensively performed by SEM and EDSX on archaeological artifacts containing zinc. The case of lead is special, evenly distributed in the corrosion products.^{1,2} Yet only a work conducted by Sawada⁸ has performed an extensive investigation in order to correlate the nature of the corrosion products and the bulk alloy composition.

Three fragments of archaeological objects were selected for the present study from a group of 50 objects excavated in the archaeological site of Bliesbrück-Reinheim: a brass (L1), a 'pure' bronze (L2) and a lead bronze (L3). The site is a Roman town situated at the north boundary of the Roman Empire, on the Blies river, during the 1st century AD.^{9,10} In the urban area several districts have been identified. Numerous habitats, commercial shops and workshops have been excavated and the general organization of the town has been reported in ref.¹¹ The end of the site occupation is attested at the end of the 5th century.

Experimental details

Archaeological samples

The characteristics of the three archaeological samples under study, L1 (Bl.97.6b), L2 (Bl.91.910b) and L3 (Bl.93.280f), are given in Table I. All of them are fragments of Roman artifacts which have been found in a 4th century context, in the same archaeological area (a cottage district) of the Bliesbrück-Reinheim site.

The fragments are of small dimensions (< 4 cm in their greatest length). They have only been cleaned from their earthy crust and no chemical treatment has been applied. The elementary composition has been determined by EDSX on a polished cross-section. They show a heterogeneous microstructure characterized by non-homogeneous distribution of inclusions of copper oxide, copper sulphide or lead. Consequently, the re-

*Author to whom correspondence should be addressed

Some new photoelectrochemical insights into the oxidation mechanisms of a Cu-13Sn alloy in a NaCl aqueous solution with and without 0.1M BTA

*Frédérique Ammeloot, **Christian Fiaud, ***Luc Robbiola and *Eliane Sutter*

*IREM, UMR CNRS CO173, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, 45 avenue des Etats-Unis, F-78035 Versailles Cedex, France.

**Laboratoire de Génie des Procédés en Phase Plasma et des Traitements de Surface, E.N.S.C.P., 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris, Cedex 05, France.

***Laboratoire de Métallurgie Structurale, CNRS-UPR 2801, E.N.S.C.P., 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 PARIS Cedex 05, France.

Abstract

The aim of the work was to follow the in situ growth of a surface oxide layer on a Cu-13Sn (weight %) alloy in a 0.5M NaCl aqueous solution, with and without benzotriazole, using photoelectrochemical methods. The application of this method is possible since copper and tin oxides show semiconducting properties with well defined band gap values. The photoelectrochemical measurements were also performed as a function of the immersion time of the bronze electrode in the electrolyte under open-circuit potential. For short immersion times in the NaCl solution, Cu_2O and SnO_2 were simultaneously present at the surface, but the copper(I) oxide predominated after 48 hours' immersion. For comparison, similar measurements were performed in the presence of benzotriazole (BTA), an inhibitor of copper corrosion. The results are discussed on the basis of the mechanisms proposed in the literature for the formation of patinas on archaeological artifacts.

Keywords

Oxide, Cu-Sn alloy, photoelectrochemistry, semiconductor.

Introduction

The interpretation of the mechanism of corrosion of copper and copper alloys should be correlated with the nature of the oxide layers formed at the surface, and with the conducting properties of these layers. A previous study performed on copper samples¹⁻³ showed that the protective character of the cuprous oxide layer can be related to its semiconducting properties: it can show a p-type, an n-type or a simultaneous n-p type behaviour, due to modifications of the stoichiometry throughout the layer. A series of experiments have been performed on tin and Cu-Sn alloy samples. The results obtained were compared to those for pure copper samples.¹⁻³ Voltamperometry and coulometric analysis allowed us to define some characteristics of the oxides, such as the value of the corresponding reduction potential and the thickness of the layer. Photoelectrochemistry was used to determine the semiconducting properties of the oxide, and allowed us to investigate the ionic and electronic conductive properties of the films.

Despite the fact that the oxide film on the bronze showed good protective properties, it cannot be described as a truly passive film, and its corrosion resistance can be improved by the use of corrosion inhibitors. Therefore we also examined the interaction between benzotriazole (BTA), a well known inhibitor of copper corrosion, and the surface layer. The results are discussed taking into account the mechanisms of alteration of copper-tin alloys proposed in the literature.^{4,5} Three steps were proposed to explain the formation of the

natural patinas on bronze⁴: a fast dissolution step leading to the formation of Cu(I) and Sn (IV) species such as Cu_2O and SnO_2 (probably hydrated tin oxide), a second one controlled by migration of cationic or anionic species, with the possible formation of an external layer of copper compounds, and a third one corresponding to ageing of the previously formed structures. The steady state being rapidly reached in natural environments, the durations of the two first steps are much shorter than that of the third one, and thus only the two first steps will be considered here.

Experimental details

The metallic samples were obtained from pure copper and tin rods (99.98 weight %). The bronze Cu-13Sn (weight %) was obtained by casting under high vacuum at 550°C, and then annealing for 72 hours. Static electrodes with 0.2cm² surface area were used and were mechanically polished (grades 600, 1000, 1200), rinsed with deionized water and air dried before immersion in the electrolyte. All solutions were prepared from ultra pure commercially available reagents: 0.5M in NaCl aerated solutions with and without 0.1M (BTA). All experiments were performed at room temperature. A saturated calomel electrode was used as reference and platinum as the counter electrode.

The electrochemical set-up consisted of a PAR 273 potentiostat associated with an IBM PC. All the potentiodynamic reduction plots were performed at a scanning rate of 10mV/s. Before the electrochemical

*Author to whom correspondence should be addressed